

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 AOUT 1947.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BLARINGHEM.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 16 juillet 1947, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **GUSTAVE RIBAUD** pour occuper, dans la Section de Physique générale, la place vacante par la mort de M. *Paul Langevin*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **GUSTAVE RIBAUD** prend place parmi ses Confrères.

M. le **PRÉSIDENT** s'exprime en ces termes :

**ÉMILE-AUGUSTE-JOSEPH DE WILDEMAN**, Correspondant de la Section de Botanique de l'Institut de France depuis le 27 mars 1939, où il succéda à Victor Grégoire, le distingué cytologiste de l'Université de Louvain, est décédé à Bruxelles le 24 juillet 1947, âgé de 80 ans.

Par ses travaux de Systématique et de Biologie, il a donné à l'élite coloniale de la noble Belgique des documents scientifiques et pratiques qui contribuent efficacement au développement de l'Empire du Congo et dont s'inspirent tous nos pionniers de la mise en valeur de l'Afrique tropicale. Le beau Mémoire publié en 1938 par l'Institut colonial Belge sur les *Dioscorea alimentaires et toxiques* (262 p. in-8°), est à la fois une révision des nombreuses espèces et variétés de ce genre très répandu et cultivé pour ses racines alimentaires, une analyse délicate des caractères botaniques où nectaires extrafloraux et domaties sont mis en évidence avec leur intérêt biologique, enfin un programme d'études pratiques. Émule de Jules Planchon de Montpellier (†1888), d'Édouard Heckel de Marseille (†1916), ces savants nous ont fait connaître la diversité et les particularités utiles et nocives de ces plantes, en partie cultivées et propagées au cours des siècles par les peuples autochtones.

Aux Écoles de Léo Errera et de Jean Massart, de Wildeman a donné sur la



Biologie générale des notions nouvelles par leur originalité et leur portée philosophique dont l'Étude des *Mucilages, productions défensives et nutritives chez les Algues* (1939), et le bref sommaire *Les plantes vieillissent-elles?* (1943); et, par ailleurs, succédant à François Crépin, le spécialiste des formes sauvages de Rosiers, à Charles Bommer à la direction de l'Herbier célèbre du Jardin botanique de l'État à Bruxelles, il s'est acquis pour la sécurité des diagnoses des plantes des Tropiques une réputation mondiale. Notre Confrère Auguste Chevalier en donne les résultats qui trahissent une connaissance parfaite et un effort remarquable par sa continuité et les difficultés vaincues.

*Notice nécrologique sur EMILE-A.-J. DE WILDEMAN (1866-1947),*  
par M. AUGUSTE CHEVALIER.

Nous avons appris lundi dernier la mort de notre Confrère Émile de Wildeman, correspondant de la section de Botanique, décédé à Bruxelles, le 24 juillet 1947, à l'âge de 80 ans. Il était né à Saint-Josse-ten-Noode le 19 octobre 1866. Il y a peu de jours encore il nous entretenait de ses études et regrettait de n'avoir pas de tirages à part de ses travaux récents à nous communiquer. Tous ceux qui s'intéressent à la Flore d'Afrique tropicale et à l'Agriculture coloniale connaissaient l'œuvre de notre Confrère.

Sans avoir jamais mis les pieds en Afrique, il devint à partir de 1900 un des mentors de l'étude scientifique de la végétation de l'Afrique tropicale, de sa flore, de ses productions forestières, de ses cultures. Il avait vu partir en Afrique ses amis de jeunesse Alfred Dewevre et Émile Laurent qui ne devaient pas revenir. C'est probablement la raison pour laquelle il renonça à voyager et se contenta d'étudier dans le laboratoire tous les spécimens d'herbier venant d'Afrique et de dépouiller toutes les photos et les notes prises sur le vif que d'autres rassemblaient dans la nature. Il avait près de lui deux êtres chers : M<sup>me</sup> de Wildeman et sa fille M<sup>lle</sup> Simone de Wildeman, qui étaient ses collaboratrices assidues et elles ne l'auraient point laissé partir. Ce qu'il n'avait pas vu lui-même, il l'étudia dans le Cabinet et le Laboratoire, à l'aide de matériaux rassemblés par d'autres et avec une activité inlassable. Ses publications sur la flore du Congo belge ne peuvent s'inventorier tant elles sont nombreuses. Il a décrit dans sa vie de 2000 à 3000 espèces végétales d'Afrique. Toutes ne survivront pas. Un assez grand nombre sont déjà passées en synonymie. Mais il en restera un grand nombre, tant il a travaillé. Sur l'agronomie tropicale il a produit aussi beaucoup. Sa documentation sur ce chapitre était faite surtout de lectures et de renseignements pris auprès de ceux qui revenaient d'Afrique. De cet ensemble de documents, il savait tirer des synthèses aussi vivantes que s'il avait observé par lui-même.

Ses conseils étaient toujours justement pris au sérieux. Il a rendu de grands services à son pays et à l'agriculture tropicale en général. Il fut l'animateur de



quantité d'organismes; directeur pendant plus de 20 ans du Jardin botanique de l'État à Bruxelles, chargé de cours coloniaux à l'Université de Gand, membre de l'Académie des Sciences, Lettres et Beaux-Arts de Belgique, de l'Institut royal colonial belge d'Anvers, de l'Institut colonial international. Notre Académie des Sciences l'avait élu Correspondant en 1939.

L'œuvre scientifique que laisse Émile de Wildeman est tellement touffue et variée, tellement importante pour les problèmes de biologie tropicale et de sciences coloniales qu'il est difficile de la résumer.

Après de bonnes études de sciences naturelles et de pharmacologie à l'Université de Bruxelles, de Wildeman obtient le diplôme de pharmacien le 17 mars 1887, mais c'est vers la recherche désintéressée qu'il s'orienta dès qu'il eut conquis ses diplômes. Élève du Professeur Léon Errera, il assista d'abord ce dernier dans ses recherches. Il s'orienta tout d'abord vers la cytologie. Son premier travail : *Premières recherches au sujet de l'influence de la température sur la marche, la durée et la fréquence de la cariocinèse dans le règne végétal*, parut en 1891 dans le Journal de la Société des sciences médicales et naturelles de Bruxelles..

Puis il publia successivement : *Présence et localisation d'un alcaloïde dans quelques Orchidées* (1892), *Recherches sur la structure cellulaire et la division du noyau* (*Notarisia*, 1892), *Étude sur l'attache des cloisons cellulaires* (1896), *Flore des Algues d'eau douce de Belgique* (1896). En 1890, il était entré comme préparateur au Jardin botanique de Bruxelles et F. Crépin, directeur de l'établissement, allait orienter ses recherches à partir de 1896 sur la Botanique systématique tropicale et spécialement sur la flore du Congo. Grâce à l'opiniâtreté du roi Léopold II, la Belgique venait d'acquérir un grand empire, nommé d'abord *État indépendant du Congo*, plus tard *Congo belge*, grand comme 20 fois la Belgique. De ce pays tout était inconnu. Stanley, qui venait de traverser l'immense bassin du Congo, avait intitulé le récit de son voyage « Dans les ténèbres de l'Afrique »; c'étaient en effet de profondes ténèbres. La géographie, les hommes, la flore, la faune, tout était à découvrir. On aura une idée de notre ignorance sur la flore par la remarque suivante : Dans le premier *Conpendium* de la flore du Congo belge, publié en 1896 par Th. Durand et H. Schinz, on relève seulement 1000 espèces végétales connues au Congo. On en compte aujourd'hui environ 8000, et le plus grand nombre des espèces nouvelles ont été décrites par Émile de Wildeman. Dès 1898, il s'attelle à l'étude de tous les herbiers que les explorateurs du Congo rapportent en Belgique, et il publie une foule de travaux dont nous ne pouvons citer que les plus importants : *Contribution à la Flore du Congo* (1899-1901), *Flore du bas et du moyen Congo* (1903-1906), *Études sur la Flore du Katanga* (1902-1903), *Plantæ Thonnerianæ Congolenses* (1900), *Reliquiæ Dewevreanæ* (1901), *Plantes de la Mission Laurent* (1905), *Plantes de la Mission de Briey* (1920), *Plantæ Bequaertianæ* (1921-1932), *Plantæ novæ*, *Prodrome de la Flore*



du Congo belge (en collaboration avec Th. Durand), *Icones selectæ horti Thenensis*, Documents pour l'étude de la Géobotanique congolaise, Étude sur la Flore des Bengala et de l'Ubangi 1911-1920. Remarques à propos de la Forêt équatoriale congolaise.

Sur l'agriculture tropicale il a publié aussi des Ouvrages importants :

*Les plantes tropicales de grande culture* (1902), *Lianes à caoutchouc du Congo belge* (1904), *Mission forestière et agricole au Mayombe* où il commente les résultats des recherches du comte de Briey, tué à la guerre de 1914-1918, laissant des travaux inachevés. Les forêts congolaises et leurs principales essences économiques (1926). Son dernier Ouvrage important, *Études sur les Coffea*, parut en 1942. La plupart de ses Ouvrages sont accompagnés de magnifiques planches. Ayant obtenu l'aide du Gouvernement belge ou des grandes Sociétés belges à une époque où il existait encore des Mécènes en Europe, il sut attacher à son œuvre les derniers grands dessinateurs français de plantes, notamment d'Apréval et Faguet, et leurs beaux dessins agrémentent ses Ouvrages. Atteint par la limite d'âge en 1931, il fut dans l'obligation d'interrompre ses recherches sur la flore congolaise, recherches qui se poursuivent aujourd'hui sous la direction de M. Robyns. Il se retire alors au Musée colonial de Tervueren où il a encore un riche matériel d'études à sa disposition.

Les seize dernières années de sa vie sont consacrées à des études de biologie, d'écologie et de physiologie qui paraissent dans les *Comptes rendus de l'Académie de Belgique* ou dans les *Mémoires de l'Institut royal colonial belge* et dans différentes revues. Ce sont plutôt des travaux de synthèse que d'observation directe. Il y a quelques mois, dans le *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, il signalait le phénomène d'*allélopathie*, appellation sous laquelle il désigne non seulement les phénomènes d'attirance les uns pour les autres en associations végétales de certaines espèces, mais aussi de ce que nous appelons « assolements » en agriculture et l'incompatibilité pour certaines cultures de succéder les unes aux autres. Il rapprochait ce phénomène de celui que notre confrère Gabriel Bertrand désigne sous le nom de *télétoxie*.

Bien que n'ayant jamais observé par lui-même les cultures tropicales, il se fit, dès 1929, devant l'Institut colonial international, le défenseur de l'agriculture des autochtones, soutenant cette thèse que peu à peu les plantations des colons européens devraient être éliminées en Afrique par les cultures des indigènes, ceux-ci ayant beaucoup moins de frais et pouvant améliorer leurs techniques si l'on veut faire leur éducation. Il fut âprement combattu à une époque où certains Belges prétendaient encore justifier le travail obligatoire des Noirs qui avait été longtemps pratiqué au Congo belge. Il défendit sa thèse du travail agricole libre avec grand courage, montrant l'avenir de l'agriculture « par et pour l'indigène ».

M<sup>lle</sup> Simone de Wildeman nous écrit que depuis deux ans son père n'avait pas quitté sa maison, s'affaiblissant de jour en jour, mais il conserva son acti-



vité et sa lucidité jusqu'au dernier jour. Depuis des mois il souffrait moralement de ne plus se sentir capable de faire un travail suivi, et cela lui était encore plus pénible que les souffrances physiques.

« La guerre, la situation d'après guerre, le retard apporté dans la publication de ses mémoires déposés en 1943 et les années suivantes et non encore publiés, avaient fortement handicapé son moral. Depuis quelques semaines il s'affaiblissait progressivement, mais rien ne faisait prévoir une fin brusque ». Le 24 juillet dernier il s'éteignit subitement sans souffrance, dans les bras de sa fille.

J'ai dû composer cette notice avec mes propres souvenirs et les renseignements rapides que m'ont fournis M. Robyns, directeur du Jardin Botanique de Bruxelles, et M<sup>lle</sup> de Wildeman. Son père n'avait pas voulu que celle-ci rédige à l'avance une notice bibliographique sur ses travaux, sous prétexte qu'il ne voulait pas être enterré de son vivant. « Cela se fera, disait-il, après ma mort. »

« Je ne pourrai pas fournir d'extraits de journaux, ajoute M<sup>lle</sup> de Wildeman, car mon père avait défendu les discours et demandé des obsèques très simples. »

C'est un naturaliste de grande classe qui s'est éteint; il a servi la science et son pays pendant une longue vie de travail; c'était aussi un grand ami de la France. Lié à une vieille famille de naturalistes français, parmi lesquels brille le nom de Dautzenberg le conchiliologue, il venait souvent avant 1939 à Paris où il avait des amitiés solides à notre Muséum national d'Histoire naturelle. Nous adressons à M<sup>lle</sup> Simone de Wildeman nos condoléances émues.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** dépose sur le Bureau de l'Académie une brochure intitulée *Jubilé du Médecin général inspecteur H. Vincent, membre de l'Institut et de l'Académie nationale de Médecine*, 5 janvier 1946.

M. **FRÉDÉRIC JOLIOT** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. **ANDRÉ BERTHELOT**, intitulé *De l'atome à l'énergie nucléaire*, dont il a écrit la *Préface*.

### CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° **GIUSEPPE COLOSI**. *Gli organismi e il mondo esterno*.

2° *Geschichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, 1847-1947*,  
VON **RICHARD MEISTER**.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la composition d'une fonction sommable et d'une fonction bornée.* Note <sup>(1)</sup> de M. ARNE BEURLING, présentée par M. Gaston Julia.

Le but de cette Note est de déduire une condition, exprimée en termes des transformées de Fourier usuelles et généralisées, pour que trois fonctions satisfassent à la relation

$$(1) \quad \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} K(y) \varphi(x-y) dy = K \star \varphi,$$

dans le cas où  $K$  est supposé sommable,  $\varphi$  borné et mesurable et  $\psi$  borné et continu. Nous allons traiter ce problème en employant surtout l'égalité de Parseval pour la transformation de Fourier et la notion de transformée harmonique  $U_{\varphi}(\sigma, t)$  d'une fonction bornée  $\varphi$ ,

$$(2) \quad U_{\varphi}(\sigma, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(y) e^{-i(y-\sigma|y|)} dy, \quad \sigma > 0.$$

THÉORÈME 1. — *Pour que (1) ait lieu il faut et il suffit, dans le cas où  $K$  satisfait à la condition supplémentaire*

$$(3) \quad \Lambda = \int_{-\infty}^{\infty} |y|^{\frac{1}{2}} |K(y)| dy < \infty,$$

que l'on ait

$$(4) \quad I(\sigma) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |k(t) U_{\varphi}(\sigma, t) - U_{\psi}(\sigma, t)|^2 dt \rightarrow 0, \quad \sigma \rightarrow +\infty,$$

$k(t)$  étant la transformée de Fourier de  $K(y)$ .

Démontrons d'abord que (1) entraîne (4). Pour  $\sigma$  fixe et  $> 0$  les fonctions  $k(t) U_{\varphi}(\sigma, t)$  et  $U_{\psi}(\sigma, t)$  sont respectivement les transformées de Fourier des fonctions à la fois sommables et à carré sommables

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(y) \varphi(x-y) e^{-\sigma|x-y|} dy, \quad \psi(x) e^{-\sigma|x|} = \int_{-\infty}^{\infty} K(y) \varphi(x-y) e^{-\sigma|x|} dy,$$

d'où résulte, d'après la relation de Parseval,

$$I(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \int_{-\infty}^{\infty} K(y) \varphi(x-y) \{ e^{-\sigma|x-y|} - e^{-\sigma|x|} \} dy \right|^2 dx,$$

et d'où l'on obtient à l'aide de l'inégalité de Schwarz, en supposant  $|\varphi| \leq M$  et en tenant compte de (3),

$$I(\sigma) \leq AM^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |K(y)| |y|^{-\frac{1}{2}} \{ e^{-\sigma|x-y|} - e^{-\sigma|x|} \}^2 dy dx.$$

(1) Séance du 16 juillet 1947.



Changeant l'ordre d'intégration et introduisant l'inégalité

$$\frac{1}{|y|} \int_{-\infty}^{\infty} |x|^2 dx = \frac{2}{\sigma|y|} (1 - e^{-\sigma|y|} - \sigma|y|e^{-\sigma|y|}) \leq \frac{4\sigma|y|}{1 + \sigma^2 y^2},$$

on aura

$$(6) \quad I(\sigma) \leq 4A^2 \int_{-\infty}^{\infty} |K(y)| |y|^{\frac{1}{2}} \frac{\sigma|y|}{1 + \sigma^2 y^2} dy,$$

d'où résulte (4), car  $\sigma|y|/(1 + \sigma^2 y^2) \rightarrow 0$  en restant borné quand  $\sigma \rightarrow +0$ .

Démontrons maintenant que (4) entraîne (1). Posons à cet effet  $K * \varphi = \psi_1$ , et désignons par  $I_1(\sigma)$  l'intégrale (4) avec  $U_{\psi_1}$  à la place de  $U_{\psi}$ . Comme nous venons de voir,  $I_1(\sigma)$  tend vers zéro pour  $\sigma \rightarrow +0$ , tandis que, par hypothèse,  $I(\sigma)$  jouit de la même propriété. Il en résulte d'après l'inégalité de Minkowski et l'égalité de Parseval,

$$0 = \lim_{\sigma \rightarrow +0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |U_{\psi_1} - U_{\psi}|^2 dt = \lim_{\sigma \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\sigma|x|} |\psi_1 - \psi|^2 dx,$$

d'où  $\psi_1 \equiv \psi$ , les fonctions étant continues.

Supposons maintenant que

$$(7) \quad \int_a^b |U_{\varphi}(\sigma, t)|^2 dt \leq c < \infty \quad (\sigma > 0).$$

Dans cette condition la limite  $U_{\varphi}(0, t) = \lim_{\sigma \rightarrow +0} U_{\varphi}(\sigma, t)$  existe presque partout sur  $(a, b)$  et l'on obtient le résultat suivant, en employant de nouveau la relation (4) et l'égalité de Parseval :

THÉOREME II. — Soit (7) vérifié et soit  $k(t) = 0$  en dehors de  $(a, b)$ . La composition  $K * \varphi$  est alors à carré sommable et sa transformée de Fourier-Plancherel  $\equiv 0$  en dehors de  $(a, b)$  et  $= k(t) U_{\varphi}(0, t)$  sur  $(a, b)$ .

GÉOMÉTRIE. — Sur une classe de surfaces en relation avec les développables d'une congruence de droites et sur les surfaces ayant un réseau orthogonal de courbes planes. Note de M. ADOLF HAIMOVICI, transmise par M. Élie Cartan.

1. Nous nous proposons d'étudier dans cette Note les surfaces ayant un réseau orthogonal de courbes planes. Nous poserons ces surfaces en relation avec la congruence des droites d'intersection des plans des deux familles de courbes planes et avec les développables engendrées par les plans des courbes, et nous démontrerons que si l'on se donne arbitrairement deux surfaces développables, il existe une surface et une seule passant par une courbe quelconque de l'espace et sur laquelle les plans générateurs des développables déterminent un réseau orthogonal de courbes planes. Ce théorème peut aussi être énoncé sous la forme : si l'on se donne arbitrairement une congruence de droites à focales développables

et une courbe arbitraire de l'espace, il existe une surface et une seule passant par la courbe donnée et sur laquelle les développables de la congruence déterminent un réseau orthogonal. Une généralisation immédiate de ce théorème sera la suivante : si l'on se donne une congruence quelconque de droites, par chaque courbe de l'espace il passe une surface sur laquelle les développables de la congruence déterminent un réseau orthogonal.

2. Soient :

$$(1) \quad \xi_i = x_i(u, v) + \lambda X_i(u, v) \quad (i = 1, 2, 3)$$

les équations d'une congruence de droites,  $x_i$  étant les coordonnées d'un point de la surface moyenne,  $X_i$  les cosinus directeurs de la droite génératrice,  $\lambda$  l'abscisse sur le rayon de la congruence, et  $u$  et  $v$  les paramètres des développables. Soient  $E, F, G$  les coefficients de la première forme fondamentale et  $2\rho$  la distance entre les deux foyers d'une droite. Soient enfin :

$$(2) \quad \xi_i = x_i(u, v) + \lambda(u, v) X_i(u, v)$$

les coordonnées d'un point d'une surface,  $u$  et  $v$  étant les paramètres des courbes d'intersection de cette surface avec les développables de la congruence. Pour arriver au théorème général énoncé plus haut, il faut écrire la condition d'orthogonalité entre ces lignes :

$$(3) \quad \left( \frac{\partial \lambda}{\partial u} + \frac{\partial \rho}{\partial u} + 2b\rho \right) \left( \frac{\partial \lambda}{\partial v} - \frac{\partial \rho}{\partial v} - 2a\rho \right) + (\lambda^2 - \rho^2)F = 0, \quad a = \left\{ \begin{smallmatrix} 12 \\ 1 \end{smallmatrix} \right\}, \quad b = \left\{ \begin{smallmatrix} 12 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\},$$

$\left\{ \begin{smallmatrix} 12 \\ 1 \end{smallmatrix} \right\}$  et  $\left\{ \begin{smallmatrix} 12 \\ 2 \end{smallmatrix} \right\}$  étant les symboles de Christoffel de seconde espèce par rapport à la première forme fondamentale. La relation (3) est une équation aux dérivées partielles du premier ordre. Les théorèmes d'existence énoncés plus haut sont alors une conséquence immédiate des théorèmes d'existence des intégrales des équations aux dérivées partielles du premier ordre.

QUELQUES CAS PARTICULIERS.

a. Les lignes du réseau sont des lignes de courbure planes. La quantité  $\lambda$  s'obtient par des quadratures.

b. Les deux surfaces focales se réduisent à des courbes. L'équation (3) se réduit alors à :

$$\left( \frac{\partial \lambda}{\partial u} - \frac{\partial \rho}{\partial u} \right) \left( \frac{\partial \lambda}{\partial v} + \frac{\partial \rho}{\partial v} \right) + (\lambda^2 - \rho^2)F = 0.$$

Une intégrale particulière est  $\lambda' = (k^2/\rho)$ . Si les deux courbes focales sont les droites

$$x = 0, \quad z = h \quad \text{et} \quad y = 0, \quad z = -h,$$

la surface aura un réseau orthogonal de courbes planes et son équation sera :

$$\frac{x^2}{(z-h)^2} + \frac{y^2}{(z+h)^2} + \frac{k^2 z + h^3}{h^3} = 0.$$



c. Les lignes du réseau sont situées dans des plans passant par un point fixe.  
(3) devient :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial u} \frac{\partial \lambda}{\partial v} + \lambda^2 F = 0.$$

L'intégrale générale de cette équation s'obtient par des quadratures. Un cas particulier intéressant est offert par la surface

$$z(x^2 + y^2 + z^2 - a^2) = \pm 2axy,$$

dont les plans des lignes orthogonales passent par  $Ox$  et  $Oy$  respectivement.

d. La congruence de droites est une congruence de normales. Considérons alors sur chaque développable d'une famille une trajectoire orthogonale quelconque des génératrices. Le lieu de ces courbes est une surface de la catégorie cherchée.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Sur certains paramètres caractéristiques des systèmes d'événements compatibles et dépendants et leur application au calcul des cumulants de la répétition. Note (1) de M. MARCEL-PAUL SCHUTZENBERGER, transmise par M. Gaston Julia.

Étant donné l'événement composé :  $A = (a_1, a_2, \dots, a_n)$ , réalisé quand et seulement quand les  $n$  événements simples  $a_1, a_2, \dots, a_n$  le sont simultanément, on appellera *déviatio*n d'indépendance de  $A$ , l'expression

$$\gamma(A) = \gamma(a_1, a_2, \dots, a_n) = 2^n \sum (-1)^{\nu-1} (\nu-1)! \Pr(B_1) \Pr(B_2), \dots, \Pr(B_\nu),$$

où la sommation est étendue à toutes les partitions de l'ensemble  $a, a_1, \dots, a_n$ , en  $\nu$  ( $1 \leq \nu \leq n$ ) sous-ensembles auxquels sont attachés les événements  $B_i$ .

Par exemple :

$$\gamma(ab) = 4(\Pr(ab) - \Pr(a)\Pr(b)),$$

$$\gamma(abc) = 8\{\Pr(abc) - \Pr(a)\Pr(bc) - \Pr(b)\Pr(ca) - \Pr(c)\Pr(ab) + 2\Pr(a)\Pr(b)\Pr(c)\}.$$

On pose

$$\gamma(a) = 2\left(\Pr(a) - \frac{1}{2}\right).$$

Si l'on suppose que  $n_1$  événements sont identiques à  $a_1$ ,  $n_2$  à  $a_2$ , ...,  $n_i$  à  $a_i$ , on obtient une *déviatio*n contractée par

$$\gamma(a^2b) = 8[\Pr(ab) - 2\Pr(a)\Pr(ab) - \Pr(a)\Pr(b) + 2(\Pr(a))^2\Pr(b)],$$

$$\gamma(a^3) = 8[\Pr(a) - 3(\Pr(a))^2 + 2(\Pr(a))^3].$$

On démontre directement : si l'ensemble  $a_1, a_2, \dots, a_n$  peut être décomposé

(1) Séance du 28 juillet 1947.



en deux sous-ensembles tels que tout événement composé à partir des événements simples du premier soit indépendant de tout événement composé à partir du second, alors  $\gamma(a_1, a_2, \dots, a_n) = 0$ . Notamment  $\gamma(A) = 0$  si l'un des  $a_i$  ou son négat est presque certain.

De cette constatation découle immédiatement : les  $\gamma$  sont des fonctions alternées des  $a_i$ , c'est-à-dire que si  $A'$  ne diffère de  $A$  que par la substitution de  $m$  négats d'événements simples à ces événements eux-mêmes,

$$\gamma(A') = (-1)^m \gamma(A).$$

Un calcul direct à partir des formules classiques montre alors que le  $i^{\text{ème}}$  cumulant (semi-invariant)  $x_i$  de la répétition  $r$  dans un système de  $n$  événements peut s'écrire symboliquement

$$2^i x_i = ((a_1 + a_2 + \dots + a_n))^i,$$

où chaque terme  $a_1^{n_1} a_2^{n_2} \dots a_n^{n_n}$  du développement doit être remplacé par la déviation correspondante  $\gamma(a_1^{n_1} a_2^{n_2} \dots a_n^{n_n})$ .

On obtient ainsi pour les premiers cumulants

$$x_1 = 2\bar{r} - n$$

$$x_2 = 2 \sum_{(a,b)} (\Pr(ab) - \Pr(a)\Pr(b)) + \sum_{(a)} \Pr(a)(1 - \Pr(a))$$

$$\begin{aligned} x_3 = & 6 \sum_{(a,b,c)} (\Pr(abc) - \Pr(a)\Pr(bc) - \Pr(b)\Pr(ac) - \Pr(c)\Pr(ab) + 2\Pr(a)\Pr(b)\Pr(c)) \\ & + 6 \sum_{(a,b)} (\Pr(ab) - \Pr(a)\Pr(b))(1 - \Pr(a) - \Pr(b)) \\ & + \sum_{(a)} (\Pr(a))(1 - \Pr(a))(1 - 2\Pr(a)). \end{aligned}$$

A partir de ces formules, on peut aisément retrouver ou établir un certain nombre de cas de tendances vers la normalité. On citera : si les  $a_i$  en nombre  $n$  sont tels que tous les  $\gamma(a_i, a_j)$  soient positifs, finis et différents de zéro, la distribution de  $\rho = (r - \bar{r})/\sigma$  tend vers une distribution normale quand  $n \rightarrow \infty$ , car les cumulants d'ordre  $i$  de  $\rho$  sont au plus d'ordre  $n^{1-(i/2)}$ .

RELATIVITÉ. — *Note sur une nouvelle solution des équations de la gravifique relativiste et ses conséquences cosmologiques.* Note <sup>(1)</sup> de M. THÉOPHILE-T. VESCAN.

Les équations de Friedmann <sup>(2)</sup> du champ gravifique de la théorie de la relativité généralisée, qui forment la base de la théorie de l'expansion de

<sup>(1)</sup> Séance du 30 juin 1947.

<sup>(2)</sup> *Zeitschrift f. Physik*, 10, 1922, p. 377; 21, 1924, p. 326; HAAAS, *Kosmologische Probleme der Physik*, 1934, p. 80.



l'Univers, sont les suivantes :

$$(1) \quad 2R\ddot{R} + \dot{R}^2 + c^2 = R^2(c^2\lambda - KP),$$

$$(2) \quad 3\dot{R}^2 + 3c^2 = c^2R^2(\lambda + KS),$$

où le point signifie la dérivation par rapport au temps.

Dans ces équations,  $R$  est le rayon de l'espace riemannien sphérique;  $P$  la pression de la radiation;  $S$  la densité moyenne de la masse dans l'Univers;  $K = (8\pi f/c^2)$ ,  $f$  étant la constante gravitationnelle de Newton;  $\lambda$  la constante cosmologique d'Einstein et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

$$(3) \quad M = 2\pi^2 R^3 S$$

étant la masse totale de l'Univers, la différentiation de l'équation (2), en tenant compte de l'équation (1), nous conduit à l'équation de Heckmann

$$(4) \quad c^2 dM + 2\pi^2 P d(R^3) = 0,$$

qui dans l'hypothèse  $M = \text{const.}$ , admet la solution  $P = 0$ . Il s'ensuit que  $R$  croît toujours avec le temps, d'où la conclusion de l'expansion de l'Univers, l'expansion étant illimitée. C'est la conclusion classique, mais elle s'appuie sur l'hypothèse de  $M = \text{const.}$  et  $P = 0$ , cas idéal, représentant l'Univers comme un gaz adiabatique, dont l'énergie de radiation est constante et dont la masse reste invariable.

En admettant que la masse totale de l'Univers varie à cause de la perte de masse suivant une loi de la forme <sup>(3)</sup>

$$(5) \quad M = M_0 + M_1 e^{-qt}$$

et que  $P$  est donnée, par conséquent, par une relation de la forme

$$(6) \quad P = P_0(e^{rt} - 1);$$

l'équation de Heckmann admet comme solution l'intégrale

$$R^3 = \frac{M_1 c^2 q}{2\pi^2 P_0} \int \frac{e^{-qt} dt}{e^{rt} - 1} + C,$$

$C$  étant une constante.

Soit  $(q+r)/r = m/n$ ,  $m/n$  fraction irréductible, alors la transformation

$$(7) \quad x = e^{-\frac{r}{n}t}$$

nous conduit à l'intégrale

$$R^3 = -a^2 \int \frac{x^{m-1} dx}{1-x^n} + C, \quad \text{où} \quad \begin{cases} m > n, \\ m \geq 2, \\ a^2 = \frac{M_1 n c^2 q}{2\pi^2 P_0 r}, \end{cases}$$

---

<sup>(3)</sup> Voir pour une hypothèse analogue et sa justification : T. VESCAN, *Note sur les orbites relativistes des planètes* (Comptes rendus, 209, 1939, p. 149).



dont les valeurs sont :

$$(I) \quad R^3 = \frac{a^2}{2p} \left\{ L \frac{1-x}{1+x} - \sum_{i=1}^{p-1} \left[ \cos \frac{im\pi}{p} L \left( 1 + 2x \cos \frac{i\pi}{p} + x^2 \right) \right. \right. \\ \left. \left. - \sin \frac{im\pi}{p} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{x + \cos \frac{i\pi}{p}}{\sin \frac{i\pi}{p}} \right] \right\} + C$$

pour  $n = 2p$  et  $m = 2k + 1$ ; et

$$(II) \quad R^3 = (-1)^m \frac{a^2}{2p+1} \left\{ (-1)^m L(1-x) \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^{2p+1} \left[ \cos \frac{(2i-1)m\pi}{2p+1} L \left( 1 + 2x \cos \frac{2i-1}{2p+1} \pi + x^2 \right) \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \sin \frac{(2i-1)m\pi}{2p+1} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{x + \cos \frac{2i-1}{2p+1} \pi}{\sin \frac{2i-1}{2p+1} \pi} \right] \right\} + C$$

pour  $n = 2p + 1$ .

Mais  $R$  est toujours positif, pour  $0 \leq t \leq +\infty$ , donc  $R$  croît avec le temps, mais sa limite n'est pas infinie, l'expansion étant limitée, car la valeur limite de  $R$  est précisément  $C$ , c'est-à-dire la constante de l'intégration, qui dépend des conditions initiales.

Même cette limite n'est pas atteinte, puisque l'accroissement de  $P$  peut provoquer, à un moment donné, la condensation de l'Univers.

Cette nouvelle solution favorise donc les théories d'un Univers en pulsation, tout en écartant la valeur infinie de  $R$ , qui est incompatible avec les critères d'Olbers et de Seeliger.

La détermination des constantes  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $P_0$ ,  $C$  est du domaine de l'astrophysique expérimentale, qui doit vérifier ou bien infirmer ces conclusions théoriques.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une expression nouvelle des relations entre les 16 grandeurs bilinéaires formées avec les matrices du type Dirac.* Note de M. ÉMILE DURAND.

Partant des 4 matrices de base  $\beta_p$  suivantes : ( $p = 1, 2, 3, 4$  de gauche à droite)

$$\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & 1 & & \\ & & & \\ & & & -1 \\ & & -1 & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & & 1 & \\ & & & 1 \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & & & -i \\ & & i & \\ & & & \\ & & & i \end{bmatrix}$$



qui sont hermitiques et satisfont les relations  $\beta_p \beta_q + \beta_q \beta_p = 2 \delta_{pq} \beta_0$ , ( $\beta_0$  est la matrice unité à quatre rangs), on peut former par multiplication les 16 matrices  $\beta_0, \beta_p, \beta_{pq}, \beta_{pqr}, \beta_{pqrs}$ .

Nous allons montrer qu'il y a intérêt, au moins pour la question qui nous intéresse, à désigner ces 16 matrices par la lettre  $b_{pq}$  à deux indices, la correspondance avec les notations précédentes étant définie par les tableaux ci-après :

$$\begin{bmatrix} \beta_0 & \dots & i\beta_{14} & \dots & i\beta_{234} & \beta_{23} \\ \beta_1 & \dots & i\beta_{24} & \dots & i\beta_{314} & \beta_{31} \\ \beta_2 & \dots & i\beta_{34} & \dots & i\beta_{124} & \beta_{12} \\ \beta_3 & \dots & i\beta_{123} & \dots & i\beta_{4} & \beta_0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & b_{44} \end{bmatrix}$$

Toutes les matrices  $b_{pq}$  sont réelles; celles qui contiennent une fois l'indice 4 sont antihermitiques, les autres sont hermitiques; dans la quatrième ligne (ou colonne) la dernière matrice est égale au produit des trois premières; elle est égale au produit des trois premières changé de signe pour les trois premières lignes (ou colonnes).

La notation  $b_{pq}$  peut être justifiée. Si l'on considère en effet les 4 matrices  $\varepsilon_p$  ci-après ( $p = 1, 2, 3, 4$  de gauche à droite)

$$\begin{bmatrix} & & & -1 \\ & & & \\ & & 1 & \\ & & & \\ -1 & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & & & -1 \\ & & & \\ & & -1 & \\ & & & \\ 1 & & & \\ -1 & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & & 1 & \\ & & & \\ & -1 & & \\ & & & \\ & & & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & & & 1 \\ & & & \\ & & 1 & \\ & & & \\ & & & \\ & & & -1 \end{bmatrix}$$

on vérifie sans peine que  $\varepsilon_p \varepsilon_q = b_{pq}$ . Si  $\varepsilon_p^+$  désigne les matrices adjointes (d'ailleurs égales ici aux matrices transposées), on a les relations

$$\varepsilon_p^+ \varepsilon_q + \varepsilon_q^+ \varepsilon_p = \varepsilon_p \varepsilon_q^+ + \varepsilon_q \varepsilon_p^+ = 2 \varepsilon_0 \delta_{pq}.$$

Avec les 16 matrices  $b_{pq}$  on peut former les grandeurs bilinéaires bien connues  $[\psi_k^* b_{pq} \psi_k]$  que, pour abréger, nous désignerons par  $[b_{pq}]$ . Ces crochets obéissent à des relations très remarquables qui ont été étudiées par de nombreux auteurs et par nous-même <sup>(1)</sup>. Avec les notations  $\beta_{pq\dots}$ , ces relations prennent une forme tensorielle d'Univers <sup>(2)</sup>, et nous avons montré qu'elles se déduisaient toutes de quatre d'entre elles. Avec les notations  $b_{pq}$  l'écriture de toutes ces identités est considérablement simplifiée; on peut toutes les représenter par les 3 équations

$$(1) \quad \sum_{r=1}^3 [b_{pr}] [b_{qr}] = \sqrt{|\Delta|} \delta_{pq},$$

$$(2) \quad \sum_{r=1}^3 [b_{rp}] [b_{rq}] = \sqrt{|\Delta|} \delta_{pq},$$

$$(3) \quad \{[b_{pi}][b_{qj}] - [b_{pj}][b_{qi}]\} = \pm \{[b_{rk}][b_{sl}] - [b_{rl}][b_{sk}]\}.$$

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 220, 1945, pp. 517-520.

<sup>(2)</sup> En fait, en théorie de Dirac la variance ne correspond pas aux indices des  $\beta_{pq\dots}$ .

Il faut prendre le signe (+) ou (—) suivant que  $pqrs$  et  $ijkl$  sont des permutations de même parité ou de parités différentes par rapport à 1, 2, 3, 4;  $\Delta$  désigne le déterminant des  $[b_{pq}]$ . Les équations (1), (2) et (3) représentent respectivement 10, 10 et 18 équations ordinaires.

Nous ne reviendrons pas sur la manière d'établir ces relations que nous avons donnée ailleurs; nous allons seulement justifier l'apparition du coefficient  $\sqrt{|\Delta|}$ . Pour cela, il faut d'abord écrire les relations à 8 termes carrés de manière qu'il y ait quatre de ces derniers de chaque côté du signe égal; pour les identités à 6 termes carrés on ajoute un même terme de part et d'autre du signe égal pour retrouver la forme précédente; on voit alors que toutes ces sommes de quatre termes carrés ont une valeur commune; ce sont précisément les sommes des carrés des termes des lignes ou des colonnes du tableau des  $[b_{pq}]$ . Les autres relations indiquent que les produits terme à terme, de deux lignes ou de deux colonnes sont nuls. Il en résulte qu'en élevant le déterminant des  $[b_{pq}]$  au carré, on obtient un déterminant diagonal dont chaque élément est égal à la valeur commune précédente; cette dernière est donc égale à  $\sqrt{|\Delta|}$ .

Les 3 équations précédentes ne sont pas indépendantes et l'on peut aisément déduire deux d'entre elles de la troisième; on peut encore simplifier et donner une équation unique très simple qui entraîne automatiquement les 3 équations précédentes. Cette équation est la suivante

$$(4) \quad \sqrt{|\Delta|} [b_{pq}] = B_{pq},$$

$B_{pq}$  désignant le mineur de  $[b_{pq}]$  dans le déterminant. On a, en effet, pour un tableau carré à quatre rangs avec des éléments  $[b_{pq}]$  absolument quelconques les identités suivantes :

$$(5) \quad \sum_{r=1}^{r=4} [b_{pr}] B_{qr} = \Delta \delta_{pq},$$

$$(6) \quad \sum_{r=1}^{r=4} [b_{rp}] B_{rq} = \Delta \delta_{pq},$$

$$(7) \quad \frac{[b_{pi}] B_{qj} - [b_{pj}] B_{qi}}{[b_{rk}] B_{sl} - [b_{rl}] B_{sk}} = \frac{[b_{qi}] B_{rj} - [b_{qj}] B_{ri}}{[b_{pk}] B_{sl} - [b_{pl}] B_{sk}} = \dots = \pm \sqrt{\frac{\sum_p [b_{pi}] [b_{pj}] \sum_p B_{pi} B_{pj}}{\sum_r [b_{rk}] [b_{rl}] \sum_r B_{rk} B_{rl}}}.$$

Dans ces conditions, on voit sans peine que la relation (4) entraîne les relations (1), (2) et (3).

Signalons enfin la très remarquable expression de  $\sqrt{|\Delta|}$

$$\sqrt{|\Delta|} = \{[\psi_k \psi_k] + [\psi_k^* \psi_k^*]\}^2 - \{[\psi_k \psi_k] - [\psi_k^* \psi_k^*]\}^2.$$

Pour que  $\Delta = 1$ , il suffit d'avoir

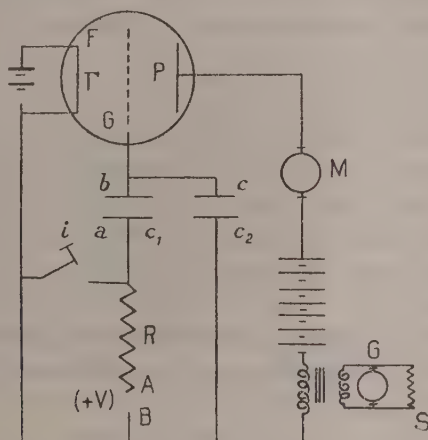
$$[\psi_k \psi_k] = [\psi_k^* \psi_k^*] = 1 \quad \text{soit} \quad M_p^p - L_p^p = 1 \quad \text{et} \quad M_p L^p = 0.$$

$M_p$  et  $L_p$  désignant respectivement les parties réelles et imaginaires de  $\psi_p$  ( $p = 1, 2, 3, 4$ ).



ÉLECTRICITÉ. — *Utilisation d'une lampe à trois électrodes ordinaire comme électromètre balistique.* Note <sup>(1)</sup> de M. **ROBERT GUIZONNIER**, présentée par M. Aimé Cotton.

PRINCIPE DE L'APPAREIL. — On porte, par influence électrostatique, la grille isolée d'une lampe à trois électrodes ordinaire (type A 409), à un potentiel négatif fonction de la charge  $Q$ , ou du potentiel  $V$ , ou de la capacité  $C_1$  que l'on désire mesurer. La diminution du courant de plaque est mesurée par l'écart  $\alpha$  de l'aiguille du milliampèremètre  $M$  du circuit de plaque, ou par la déviation  $\delta$  du spot d'un galvanomètre  $G$  <sup>(2)</sup> constituant le circuit du secondaire d'un transformateur basse fréquence, dont le primaire est en série dans le circuit plaque (voir figure).



La grille est portée au potentiel négatif par l'intermédiaire d'un condensateur  $C_1$ , ce qui évite d'approcher de la grille un conducteur chargé qui en modifierait la capacité. L'isolement est suffisant si l'on enferme la lampe dans une boîte métallique hermétiquement close, contenant du sodium : il suffit que la charge déposée sur la grille reste seulement pendant un temps suffisant pour que  $\alpha$  ou  $\delta$  prennent leur valeur : c'est l'avantage d'une méthode balistique. Si l'on fait décharger le condensateur  $C_1$ , non seulement sur la grille mais aussi sur une forte capacité  $C_2$ , la perturbation due aux ions positifs qui proviennent du choc des électrons sur les molécules du gaz résiduel devient négligeable <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Séance du 21 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> Ce galvanomètre joue le rôle de voltmètre; la résistance mise en shunt amortit les oscillations.

<sup>(3)</sup> La lampe électromètre ordinaire évite la production des ions positifs si l'on n'utilise que des potentiels de plaque inférieurs à 10 volts, mais alors la pente de la caractéristique de plaque devient faible.

RÉALISATION ET UTILISATION DU MONTAGE. — *La charge ou le potentiel à mesurer sont positifs.* — La charge  $Q$  à mesurer est reçue par l'armature  $a$  de  $C_1$ . S'il s'agit d'évaluer le potentiel positif d'un point  $A$  par rapport au sol, l'armature  $a$  est réunie à ce point. Dans le cas où  $A, B$  constituent les pôles d'une source de courant continu, la forte résistance  $R$  évitera que cette source soit mise en court-circuit, quand on mettra au sol l'armature.

Cette armature prend donc une charge  $+Q$ ; par influence ( $-Q$ ) se développe sur l'armature  $b$ , et des charges positives sur la grille  $G$  et l'armature  $c$  de  $C_2$ , mais les électrons détruisent immédiatement ces charges positives. Appelons  $\Gamma$  la capacité de la grille en présence du filament et de la plaque, dans les conditions de l'expérience. Quand on appuie sur l'interrupteur  $I$ , mettant ainsi l'armature  $a$  au sol, ( $-Q$ ) est libérée et se répartit entre  $C_1, C_2, \Gamma$ ; la grille prend un potentiel  $V_2$  tel que, en valeur absolue,

$$(1) \quad Q = C_1 V = (C_1 + C_2 + \Gamma) V_2.$$

Le potentiel de plaque étant le potentiel habituel de 40 à 80 volts, il y a ionisation des molécules résiduelles; des ions positifs sont donc attirés par la grille, mais ils se répartissent entre  $C_1, C_2, \Gamma$ , et si  $C_2$  est grand, ils ne modifient pratiquement pas le potentiel  $V_2$ . Autrement dit, les ions positifs attirés constituent une charge négligeable devant ( $-Q$ ), à moins que ( $-Q$ ) ne soit vraiment trop faible, ce qu'on évite, si l'on mesure  $V$  en prenant la capacité  $C_1$  grande, si l'on mesure  $C_1$  en utilisant un potentiel  $V$  relativement élevé. Alors l'écart  $\alpha$  du milliampèremètre ou la déviation  $\delta$  du spot du galvanomètre seront proportionnels à  $V_2$

$$(2) \quad \delta = KV_2 = K \frac{C_1 V}{C_1 + C_2 + \Gamma}.$$

Si  $C_2$  est suffisamment grand, l'expérience donne bien une variation rectiligne de  $\delta$  en fonction de  $V$ .

Les graphiques de variation de  $\delta$ , en fonction de  $V$ , ou de  $C_1$ , ou de  $Q = C_1 V$ , permettent d'utiliser l'appareil en mesureur de potentiels, de capacités, ou de charges. Si la charge  $Q$  est trop faible, les graphiques ne sont plus des droites, car la perturbation des ions positifs n'est plus négligeable, mais la mesure est toujours possible.

*La charge et le potentiel sont négatifs.* — L'interrupteur  $I$  est placé entre  $A$  et  $a$ ; le potentiel  $V_2$  de grille s'établit, dès qu'on appuie sur l'interrupteur. On montre aisément que la relation (1) est encore valable.

FIDÉLITÉ ET POSSIBILITÉS DE L'APPAREIL. — Si la lampe est utilisée dans des conditions identiques, les capacités  $C_1$  et  $C_2$  étant dans une atmosphère sèche, la charge  $Q$  n'étant pas trop faible, la seule erreur est celle de la lecture de  $\alpha$  ou de  $\delta$ . Si l'effet des ions positifs n'est pas négligeable ( $Q$  trop faible), il faut tenir compte d'une influence de la température de l'ampoule sur les indications de l'appareil (cette influence sera étudiée plus tard).



Nous avons pu mesurer aisément des capacités de l'ordre d'une dizaine de centimètres avec une erreur relative de 1/100. Dans le cas de la lampe utilisée, une charge de  $10^{-11}$  coulomb semble une limite inférieure, l'erreur relative est alors de l'ordre du 1/10.

**ÉLECTRICITÉ.** — *Sur les propriétés diélectriques de l'eau ordinaire, de l'eau lourde et des solutions ioniques pour les hautes fréquences (hertziennes).* Note <sup>(1)</sup> de MM. **DAVID MARK RITSON**, **JOHN BARRETT HASTED** et **CARL HOWARD COLLIE**, présentée par M. J. Cabannes.

Nous avons mesuré pour les longueurs d'onde  $\lambda = 10\text{cm}$ ,  $3\text{cm}$ ,  $1\text{cm}$ ,  $25$ , les parties réelle  $\varepsilon'$  et imaginaire  $\varepsilon''$  de la constante diélectrique de l'eau entre  $0^\circ$  et  $75^\circ$ , et de l'eau lourde entre  $5^\circ$  et  $40^\circ\text{C}$ ., avec une erreur inférieure à 2 %. Les résultats des diverses méthodes utilisées concordent, et les équations de Debye,

$$(1) \quad n^2 - x^2 = \varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \varepsilon_\infty = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\left[1 + \left(\frac{\lambda_s}{\lambda}\right)^2\right]} + \varepsilon_\infty,$$

$$(2) \quad 2n\chi = \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\left(\frac{\lambda_s}{\lambda}\right)}{\left[1 + \left(\frac{\lambda_s}{\lambda}\right)^2\right]}; \quad \lambda_s = 2\pi c\tau,$$

où  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\infty$  sont les constantes diélectriques à basse et haute fréquence, conduisant pour  $n$  et  $x$  à des valeurs qui coïncident à 1 % près avec les constantes optiques. Nous avons trouvé  $\varepsilon_\infty = 5,5 \pm 1$ , d'accord avec les mesures infrarouges. Il y a un temps de relaxation unique  $\tau$ , c'est-à-dire une seule longueur d'onde critique ( $\lambda_s$ ) qui décroît lorsque s'élève la température, et qui dépend de la viscosité  $\eta$ , en accord avec la théorie, c'est-à-dire selon l'équation

$$(3) \quad \tau^2 = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT},$$

où  $a$  est le rayon d'une molécule, et où  $x$  est trouvé expérimentalement égal à 1,04 (valeur théorique 1); à  $20^\circ$ ,  $\lambda_s = 1\text{cm}$ , 80. La valeur expérimentale de  $\tau$  diffère de la valeur théorique de Debye par un facteur  $(\varepsilon_s + 2)/(\varepsilon_\infty + 2)$ , qui provient chez Debye de l'hypothèse d'un champ interne de Lorentz. En nous servant de la théorie d'Onsager, nous avons obtenu une équation analogue à (1), pour laquelle les valeurs de  $\tau$  satisfont à l'équation (3). Les rapports des longueurs d'onde de relaxation de l'eau et de l'eau lourde sont d'accord avec les rapports des viscosités et les données d'auto-diffusion, ce qui souligne

(<sup>1</sup>) Séance du 21 juillet 1947.

l'analogie entre les processus de réorientation et ceux de l'écoulement visqueux.

Des mesures analogues ont été faites sur diverses solutions d'électrolytes à diverses molarités et températures. Le temps de relaxation et la constante diélectrique statique diminuent linéairement lorsque la concentration  $c$  croît jusqu'à 2 M. En posant pour cette constante diélectrique et pour la longueur d'onde critique :  $\varepsilon = (\varepsilon) \text{H}^2 \text{O} + 2\delta c$ ;  $\delta = (\nu^+ \delta^+ + \nu^- \delta^-)/2$ ;  $\lambda_s = (\lambda_s) \text{H}^2 \text{O} + 2\delta\lambda_s c$ ;  $\delta\lambda_s = [\nu^-(\delta\lambda_s^+) + \nu^-(\delta\lambda_s^-)]/2$ . On obtient pour divers ions, des valeurs des coefficients de dépression molaire partielle :  $\delta^+$  compris entre  $-7$  et  $-35$ ,  $\pm 1$ ;  $\delta^-$  compris entre  $-3$  et  $-13$ ,  $\pm 1$ ;  $\lambda\delta_s^+$  compris entre  $+4$  et  $-13$ ,  $\pm 2$ ;  $\delta\lambda_s^-$  compris entre  $-4$  et  $-15$ ,  $\pm 2$ , en supposant que  $(\delta^+)_{\text{Na}} = -8$ ,  $(\delta^-)_{\text{Cl}} = -3$ ,  $(\delta\lambda_s^+)_{\text{K}^+} = -4$  et  $(\delta\lambda_s^-)_{\text{F}^-} = -4$ . Les valeurs de  $\delta$  sont plus élevées à haute température, et celles de  $\delta\lambda_s$  plus élevées à basse température.

La correction de conductivité n'est que de 3 % pour  $10^{\text{cm}}$ , et de 10 % pour  $3^{\text{cm}}$ . L'accroissement de conductivité prévu par la théorie de Debye et Falkenhagen devrait être de 5 % à  $10^{\text{cm}}$  et de 20 % à  $3^{\text{cm}}$ ; la théorie est donc en désaccord avec les expériences à ces fortes concentrations.

La théorie des constantes diélectriques de Debye et Sack donne des valeurs de  $\delta^-$  cent fois plus élevées que l'expérience : ceci est dû au choix de la valeur ancienne de Debye ( $\mu = 1,33 \text{ D}$ ) pour le moment dipolaire de l'eau. Nous avons montré sur des modèles plus récents que la saturation de dipôles  $\text{H}_2\text{O}$  par un ion se traduit par une chute brusque de la constante diélectrique à l'intérieur d'une sphère de 4 Å autour de l'ion, avec l'effet moindre en dehors. En supposant que la saturation est complète pour des ions positifs à cette distance, qui correspond à peu près à la première couche d'hydratation, nous avons calculé des valeurs d'un ordre de grandeur correct.

Comme la liaison de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et des ions négatifs permet aux dipôles  $\text{H}_2\text{O}$  de s'orienter, la saturation  $y$  est incomplète et l'effet plus petit.

Les dépressions molaires partielles  $\delta^+$  de la constante diélectrique par les cations dépendent de la charge ionique et sont grands pour les ions de faible rayon. Elles mesurent l'ordre à petite distance des molécules d'eau autour d'un ion. La dépression de relaxation s'accorde approximativement avec les idées actuelles sur l'effet de rupture de la structure de l'eau, tel qu'il est indiqué par les spectres Raman et infrarouge.

Les valeurs de  $\delta^-$  sont de l'ordre de celles que prévoit Hückel dans sa théorie des solutions concentrées, où il cherche à expliquer la présence du terme linéaire anormal  $Bc$  dans l'expression du coefficient d'activité  $f$  en fonction de la concentration.

Nous avons estimé, pour  $\text{NaCl}$ , les contributions (semi-qualitatives) à  $B$  qui suivent : 1° l'effet de covolume, dû au volume fini occupé par les ions dans la solution  $B_1 = +0,16$ ; 2° l'association ionique du type proposé par Bjerrum  $B_2 = -0,10$ ; 3° l'effet de destruction de la structure par les



ions,  $B_3 = -0,07$ ; 4° la contribution prévue par Hückel,  $B_4 = +0,05$ .

$$(4) \quad \sum_{i=1}^{i=4} B_i = B = +0,04.$$

Des exposés plus détaillés paraîtront ailleurs.

SPECTROSCOPIE. — *Phosphorescence de l'oxygène dans une atmosphère d'hélium.*

Note <sup>(1)</sup> de M<sup>me</sup> RENÉE HERMAN, présentée par Jean Cabannes.

Dans une courte Note publiée dans *Nature*, J. Kaplan a reproduit un spectre de phosphorescence de l'oxygène constitué par les bandes infrarouges (0,0) et (0,1) du système  $A^1\Sigma - X^3\Sigma$  de  $O_2$  <sup>(2)</sup>. Il attribue cette phosphorescence à l'oxygène *actif* par analogie avec l'azote *actif*. Dans ce dernier cas, l'émission se compose essentiellement du premier système positif  $B^3\Pi - A^3\Sigma$ , avec une répartition d'intensité très particulière. En réalité, la composition spectrale et la durée de la phosphorescence dépendent des conditions d'excitation <sup>(3)</sup>. En particulier, lorsque la pression partielle de l'azote est assez faible, les bandes négatives  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$  ont une grande intensité relative et le spectre obtenu rappelle celui des aurores de haute altitude.

Contrairement à l'azote, l'oxygène pur ne présente aucune phosphorescence. Les atomes et les molécules de cet élément étant fortement électronégatifs fixent rapidement les électrons libres. Par dilution dans un gaz rare, cet effet disparaît en grande partie et l'on observe alors une émission de recombinaison ionique d'une durée de quelques millièmes de seconde.

Le tube à décharge utilisé pour mettre en évidence cette recombinaison possède deux électrodes auxiliaires de magnésium et une tubulure latérale contenant du permanganate de potassium. Il est rempli d'hélium sous une pression inférieure au millimètre de mercure. On fait passer une forte décharge entre les électrodes de magnésium afin de parfaire la purification du gaz rare. Les traces d'oxygène qui subsistent alors sont souvent suffisantes pour observer sa phosphorescence. Si l'on augmente la pression partielle de l'oxygène, la durée de la phosphorescence décroît et disparaît finalement (spectre *a*).

Les résultats obtenus sont les suivants :

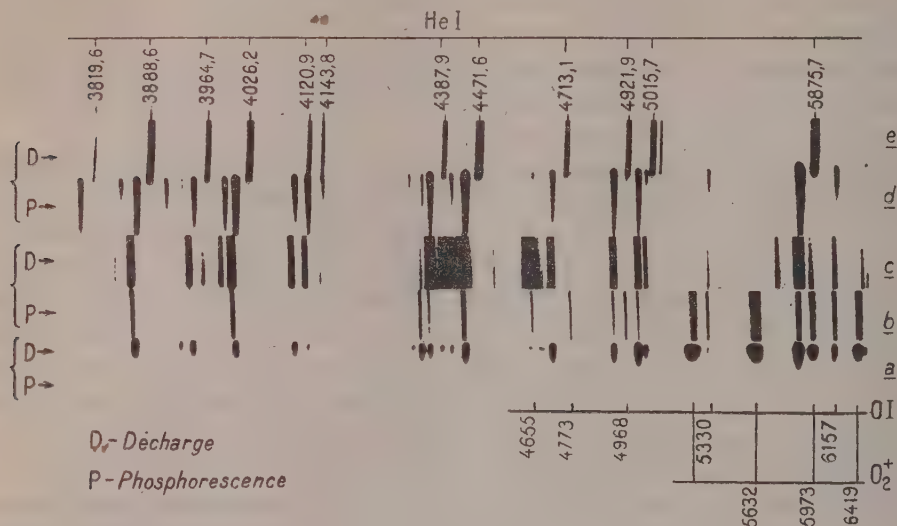
1. *Spectre de l'hélium.* — La comparaison des spectres de phosphorescence (*d*) et de décharge (*e*) montre une inversion du rapport des intensités dans certains couples de raies tels que : 4120,9-4143,8; 4387,9-5015,7; 4009,3-5047,7; 4009,3-4713-2, etc. Cette inversion résulte d'une exaltation, en phosphorescence :

<sup>(1)</sup> Séance du 7 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> *Nature*, 159, 1947, p. 673.

<sup>(3)</sup> R. HERMAN, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 878.

- 1° de l'ensemble du spectre du parhélium par rapport à celui de l'orthohélium;  
 2° de la série diffuse par rapport aux séries principale et étroite pour le parhélium;  
 3° des raies à niveau supérieur élevé à l'intérieur de chaque série <sup>(\*)</sup>.



II. *Spectre de l'oxygène.* — Lorsque la pression partielle de l'oxygène est très faible, celui-ci est entièrement dissocié, et l'on observe uniquement le spectre de OI. Les rapports d'intensité des raies suggèrent également ici une recombinaison entre les ions  $O^+$  et les électrons. Les raies OI à niveau supérieur élevé ont une intensité relative notablement plus grande  $10^{-3}$  seconde après la rupture de la décharge (b) que pendant la décharge (c). C'est le cas des raies 5330, 4968 et 4773 Å, par exemple, qui appartiennent à la même série. L'intensité des raies de OI décroît plus lentement avec le temps que celle des raies HeI en raison de la valeur plus faible du potentiel d'ionisation de l'oxygène. L'intensité de l'ensemble du spectre de OI en phosphorescence est plus grande que celle de HeI (b).

Lorsque la pression partielle de l'oxygène augmente, les bandes négatives  $^4\Sigma - ^4\Pi$  de  $O_2^+$  apparaissent, comme dans le cas de  $N_2$ . L'absence du spectre moléculaire pendant la décharge indique une dissociation complète dès le début du phénomène. Les molécules  $O_2^+$  excitées se formeraient par chocs entre atomes neutres et ionisés. Ce processus plus lent serait en accord avec le fait que l'intensité relative du spectre moléculaire augmente pendant la phos-

(\*) Dans certaines novæ, on a trouvé des rapports d'intensité semblables à ceux observés ici en phosphorescence. Malheureusement, la dispersion utilisée en général dans l'étude des novæ ne permet pas de séparer suffisamment les raies de l'hélium.



phorescence. L'émission par recombinaison des ions  $O_2^{+}$  et des électrons est probablement négligeable, le second potentiel d'ionisation de  $O_2$  étant bien plus grand que les potentiels d'ionisation de He et de O, ce qui entraînerait une recombinaison plus rapide pour  $O_2^{++}$ , contrairement au résultat expérimental.

SPECTROSCOPIE. — *Dosage d'éléments chimiques au moyen des spectres d'étincelle avec emploi de papier comme support de la substance à analyser.*

Note <sup>(1)</sup> de M. ALAIN BERTON, présentée par M. Paul Lebeau.

L'analyse spectrographique de la lumière émise par une étincelle électrique jaillissant entre deux électrodes de graphite, préalablement imprégnées d'une solution minérale et séchées, montre que l'intensité des raies élémentaires d'émission varie d'une manière irrégulière en fonction des quantités d'éléments présents dans la solution. On ne peut donc faire, directement, par cette méthode, d'analyses quantitatives correctes.

Ces irrégularités d'émission peuvent s'expliquer par une imprégnation non homogène des électrodes dans l'intimité de leur masse. Il est à noter, en effet, que les impuretés inhérentes au graphite, tant qu'elles sont diffusées d'une manière homogène, donnent lieu à des spectres reproductibles pour des conditions opératoires identiques. Il en est de même, à fortiori, pour des électrodes en graphite pur.

Pour obvier, dans le cas des électrodes imprégnées, aux différences de répartition de la liqueur, nous avons songé à faire jaillir l'étincelle dans un courant régulier de la solution se trouvant soit sous la forme liquide soit sous la forme d'un aérosol. Nous avons préféré, pour des raisons de simplicité et de commodité, imbibier d'une manière homogène une bande de papier et la faire passer à vitesse constante entre les électrodes. Le papier se trouve carbonisé localement sous l'influence de l'étincelle et la substance qui l'imprégnait volatilisée. Les spectres-étalons, utilisés en analyse quantitative et obtenus par cette méthode, varient régulièrement avec la concentration et sont reproductibles pour les mêmes conditions opératoires.

L'appareillage comporte essentiellement une sorte de petit tambour horizontal autour duquel se trouve enroulée la bande de papier. Celle-ci, qui dépasse de 1<sup>cm</sup> la hauteur du tambour, se trouve engagée entre les électrodes verticales, à 0<sup>mm</sup>,5 de l'électrode inférieure et à 4<sup>mm</sup>,5 de la supérieure. Le tambour est entraîné à une vitesse constante de 1<sup>cm</sup> par seconde au moyen d'un moteur électrique synchrone et de démultiplicateurs.

Les bandes de papier, ayant par exemple comme dimensions 1,5 × 10<sup>cm</sup>, ont été découpées, pour une analyse, dans la même feuille de papier filtre « sans

---

(<sup>1</sup>) Séance du 28 juillet 1947.

cendres ». Elles sont imbibées d'une manière uniforme avec la même quantité de liquide  $0^{\text{cm}^3},15$ , et mises à sécher à l'étuve à  $110^\circ$ . Il est à remarquer que l'on peut, en colorant la liqueur à analyser avec un colorant organique, sans éléments minéraux gênants, suivre la répartition de la solution à la surface du papier et teindre ainsi ce dernier d'une manière homogène.

Les électrodes, de graphite pur, ont comme dimensions :  $5 \times 5 \times 30^{\text{mm}}$  et peuvent, à l'aide d'un support à crémaillère de précision, prendre des positions identiques. Les mêmes électrodes servent d'ailleurs pour une série d'analyses, leurs extrémités étant limées, après chaque essai, avec une lime en acier propre. Il suffit en effet d'enlever  $0^{\text{mm}},2$  d'épaisseur de graphite, pour nettoyer ces dernières.

Cette technique du papier imprégné de la substance à analyser et à travers duquel jaillit l'étincelle électrique condensée (5000 volts; longueur d'étincelle :  $5^{\text{mm}}$ ) nous a permis de mettre au point des dosages quantitatifs d'éléments chimiques dans des solutions minérales ou biologiques. Ces dosages seront décrits ultérieurement. La technique peut, en outre, être utilisée pour différencier rapidement des papiers entre eux suivant la présence ou l'absence de tels éléments chimiques.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration  $\beta$ . Phénomène de création  $e$ .*

Note (1) de MM. **RAYMOND DAUDEL**, **MAURICE JEAN** et **MARCEL LECOIN**.

L'attention a été récemment attirée (2) sur la possibilité d'existence d'une variété particulière de désintégration  $\beta$ , ne s'accompagnant pas d'émission  $\beta$  parce que l'électron formé resterait dans le cortège périphérique du noyau qui le crée. Ce phénomène devrait évidemment être suivi des mêmes filiations radioactives que l'émission  $\beta$ . Nous voudrions ici compléter la description qui a été donnée de ce phénomène.

*Phénomènes secondaires accompagnant l'effet principal.* — L'effet principal que nous appellerons *création  $e$*  (3) entraîne l'augmentation d'une unité du numéro atomique du noyau. Les niveaux électroniques deviennent donc un peu plus profonds et cette perturbation doit s'accompagner d'émission de photons doués de faibles fréquences.

La création  $e$  peut de plus intéresser une case vide n'appartenant pas au plus bas niveau d'énergie de l'atome. Le retour de cet atome vers un état de plus faible énergie s'accompagnera alors d'émission de photons généralement plus durs.

(1) Séance du 7 juillet 1947.

(2) R. DAUDEL, P. BENOIST, P. JACQUES et M. JEAN, *Comptes rendus*, 224, 1947, pp. 1 427-1 429.

(3) Par opposition à la capture d'électrons ou capture  $e$ .



En résumé, la création  $e$  doit s'accompagner (en plus du recul du noyau déjà signalé) d'une émission d'un certain nombre de photons dont les longueurs d'ondes peuvent s'échelonner depuis le spectre visible jusqu'au domaine des rayons X.

*Mise en évidence du phénomène.* — On pourrait espérer mettre en évidence ce phénomène à l'aide des études suivantes :

1° Lorsqu'à la création  $e$  ne se superpose pas d'émission  $\beta$  :

- a. par observation directe du recul;
- b. par observation d'un effet Szilard dû au recul;
- c. par observation des photons électroniques;
- d. par observation des désintégrations soit grâce à des filiations  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$  ou autres, soit en recueillant en quantité pondérable les noyaux formés.

2° Lorsque la création  $e$  coexiste avec l'émission  $\beta$  :

- a. par décompte des désintégrations et des électrons émis;
- b. par observation d'une variation de la période d'émission  $\beta$  en fonction de la structure du cortège électronique entourant le noyau (\*).

*Importance du phénomène.* — Lorsque la transition  $Z, Z+1$  correspond à une différence énergétique supérieure ou égale à 500000 eV, il y a nécessairement émission  $\beta$  en même temps que création  $e$ .

Le rapport de la probabilité de création à celle d'émission dans le cas d'une même transition, croît avec  $Z$  et décroît avec l'énergie de transition.

Il devient infiniment grand quand cette énergie tend vers 500000 eV.

Pratiquement dans le cas du tritium atomique, la probabilité de création  $e$  est seulement de l'ordre du millième de la probabilité d'émission  $\beta$ .

Pour  $Z=90$  et pour une énergie de transition analogue, la probabilité de création K serait plus de 1000 fois plus grande que celle d'émission  $\beta$ .

C'est un point qui devrait entrer en ligne de compte dans l'étude des étoiles.

Le phénomène de création  $e$  peut même se réaliser sans que l'émission  $\beta$  soit possible si l'énergie de la transition est inférieure à 500000 eV. Le niveau K des éléments lourds atteint 100000 eV et la création K est donc possible pour une énergie de transition s'abaissant jusqu'à environ 400000 eV. Remarquons qu'alors la création L est impossible. *Il peut donc exister des noyaux stables au sein de leur cortège électronique qui seraient radioactifs s'ils n'avaient pas de cortège ou simplement si un de leurs électrons K leur manquait.* Ce fait montre à quel point les propriétés des noyaux doivent être liées à la structure du nuage d'électrons qui les enveloppe.

Le phénomène de création  $e$  peut enfin devenir important s'il se produit entre un niveau nucléaire fondamental et un niveau excité représentant une

---

(\*) Il ne faut pas oublier en effet que tandis que l'émission  $\beta$  pure est peu sensible à la structure du cortège électronique qui entoure le noyau, la création  $e$  tout comme la capture  $e$  et la conversion interne doit y être très sensible.

transition voisine de 500000 eV dans le cas où la transition « fondamental  $\rightarrow$  fondamental » est interdite. Il y a alors augmentation du rapport entre la probabilité de création  $e$  suivie de l'émission de photon nucléaire et la probabilité d'émission  $\beta$ .

*Remarque.* — Dans l'étude théorique faite jusqu'à présent, la création  $e$  a été envisagée comme un phénomène du premier ordre. Il est bien évident qu'il y aura lieu d'étudier aussi le phénomène du second ordre correspondant<sup>(5)</sup>.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Répartition spatiale des neutrons lents produits dans l'eau par une source Ra- $\alpha$ -Be de neutrons rapides.* Note<sup>(1)</sup> de MM. **ANDRÉ BERTHELOT**, **RENÉ BALLINI** et **LÉO VERMAESEN** présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons été amenés à reprendre la détermination de la courbe de répartition spatiale dans l'eau des neutrons provenant du ralentissement des neutrons d'une source Ra- $\alpha$ -Be en utilisant l'activation du manganèse. Cet élément permet, en effet, de réaliser des détecteurs *minces* satisfaisant à la loi en  $1/r$  dans un domaine assez grand pour que la contribution de l'activation par résonance soit négligeable.

*Détecteurs.* — Nous avons utilisé des plaques de  $2,5 \times 3$  cm d'un alliage de 10 % de nickel et 90 % de manganèse, d'épaisseur un peu supérieure à 0<sup>mm</sup>,1. Afin de gagner du temps, nous avons utilisé sept détecteurs dont l'irradiation se faisait simultanément à des distances différentes de la source, chacun étant assez éloigné de tous les autres pour éviter toute perturbation mutuelle. Ces détecteurs, choisis aussi identiques que possible, ont été étalonnés par rapport à l'un d'entre eux en comparant les activités acquises dans des conditions d'irradiation identiques, à  $r = 10$  cm et  $r = 14$  cm,9.

Les coefficients de correction varient de 0,95 à 1,04.

*Source de neutrons et milieu environnant.* — La source est un mélange de béryllium et de 1<sup>g</sup> de radium, contenu dans un cylindre d'aluminium dont les dimensions extérieures sont de 4 cm pour la hauteur et 1 cm pour le rayon. Les centres de la source et des détecteurs sont situés dans le plan horizontal moyen d'une cuve de béton paraffiné, de hauteur et de diamètre égaux à 1 m,5, pleine d'eau distillée. Le plan de chaque détecteur est perpendiculaire à la droite qui joint son centre à celui de la source. L'axe de la source est vertical.

*Mesure de l'activité.* — Le détecteur est placé entre deux compteurs horizontaux superposés, de façon à atténuer l'effet de petits déplacements

---

(5) C'est-à-dire, par exemple, le saut d'un électron K sur une orbite L suivi d'une création K, le principe de conservation de l'énergie n'étant applicable qu'à l'ensemble de ces deux effets supposés s'effectuer simultanément et spontanément.

(1) Séance du 16 juillet 1947.



verticaux. A partir du nombre de coups comptés, on calcule dans tous les cas le nombre de coups qui seraient comptés pendant la première minute suivant une irradiation à saturation.

*Résultats.* — La figure 1 représente, à la manière classique, la variation

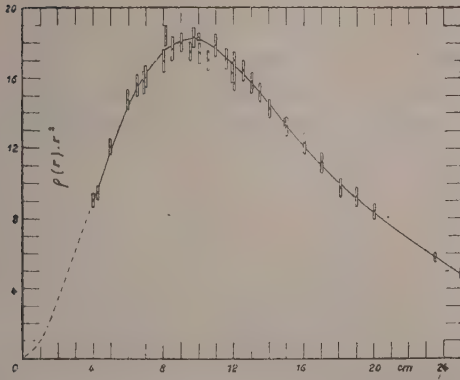


Fig. 1.

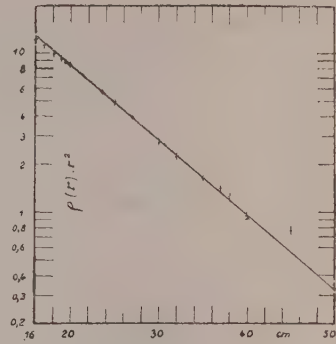


Fig. 2.

avec  $r$  du produit  $\rho(r)r^2$  exprimé en unités arbitraires. Les points expérimentaux sont reportés avec leurs imprécisions. Le tracé a été arrêté à 25 cm, bien que les mesures aient été faites jusqu'à 60 cm; en effet, comme le montre la figure 2, la fonction  $\rho(r)r^2$  peut être représentée, à partir de  $r \neq 20$  cm, par une exponentielle

$$(I) \quad \rho(r)r^2 \simeq e^{-\frac{r}{a}}$$

avec  $a = 9,3 \pm 0,6$  cm, 1.

D'autre part, il peut être intéressant de remarquer que la courbe 3, tracée sur papier semi-logarithmique, et donnant  $\rho(r)$  en fonction de  $r$ , présente une partie à peu près rectiligne entre 10 et 18 cm. Dans cette zone, on a la relation

$$\rho(r) \simeq e^{-\frac{r}{b}} \quad \text{avec} \quad b = 4,55 \pm 0,05 \text{ cm, } 05.$$

Le tracé de la courbe 3, à partir des points expérimentaux étant plus facile à réaliser que celui de la courbe 1, nous nous sommes aidés, pour tracer cette dernière, des valeurs de  $\rho(r)$  lues sur la courbe 3.

L'aire de la courbe 1, extrapolée à l'origine suivant le pointillé, a été déterminée graphiquement jusqu'à  $r = 20$  cm, puis calculée de 20 cm à l'infini, à l'aide de la formule (I) :  $r$  étant exprimé en centimètres et  $\rho(r)r^2$  dans les unités utilisées dans la figure 1, cette aire a été trouvée égale à 317. La source n'étant pas ponctuelle, et la distribution spatiale des neutrons lents à son voisinage n'admettant pas rigoureusement la symétrie sphérique, l'extrapolation à l'origine présente un certain degré d'arbitraire. La valeur donnée ci-dessus est

donc entachée d'une erreur de principe difficile à évaluer, vis-à-vis de laquelle les autres erreurs faites dans l'évaluation de l'aire sont faibles.

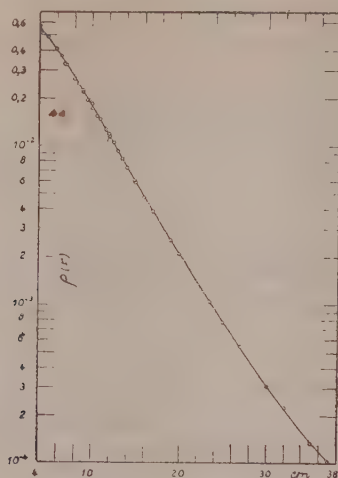


Fig. 3.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus en utilisant une chambre à fluorure de bore pour détecter les neutrons <sup>(3)</sup>.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les particules légères émises en connection avec les fragments de fission du thorium*. Note <sup>(1)</sup> de M. **TSIEN SAN-TSIANG** et M<sup>me</sup> **HENRIETTE FARAGGI**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dernièrement, utilisant la méthode de l'émulsion photographique, l'un de nous, en commun avec ses collaborateurs, a montré l'existence des phénomènes de tripartition et de quadripartition du noyau composé <sup>236</sup>U <sup>(2)</sup>. Dans le cas de l'uranium bombardé par les neutrons rapides, ni quadripartition, ni tripartition avec troisième fragment de long parcours n'ont été observées. Par contre, une fois sur 100 environ, on peut observer une trace courte et fine, représentant une particule légère de faible énergie, partant de la zone centrale de la trace rectiligne formée par les deux fragments lourds projetés en sens opposés <sup>(3)</sup>. Ce phénomène a été aussi observé lors de la fission de <sup>235</sup>U sous l'action des neutrons lents <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>.

<sup>(2)</sup> FRISCH, v. HALBAN et KOCH, *Danske Mathematisk-fysiske Medd.*, 15, 1938, p. 10.

<sup>(1)</sup> Séance du 21 juillet 1947.

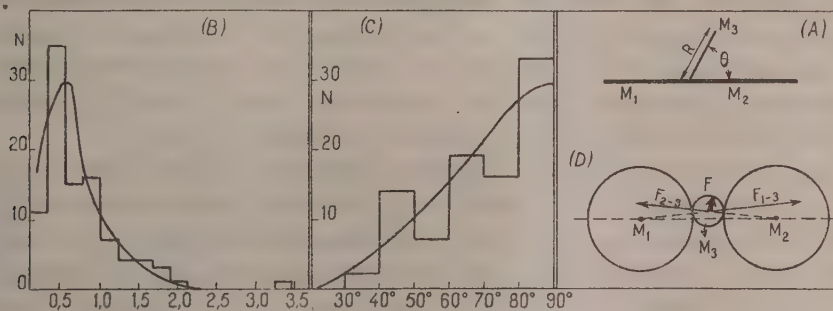
<sup>(2)</sup> TSIEN, HO, CHASTEL et VIGNERON, *Comptes rendus*, 223, 1946, pp. 986 et 1119; 224, 1947, p. 272; *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 382.

<sup>(3)</sup> TSIEN, HO, VIGNERON et CHASTEL, *Nature*, 159, 1947, p. 773; *Journ. de Phys.* (à l'impression).

<sup>(4)</sup> GREEN et LIVESEY, *Nature*, 159, 1947, p. 332.



Au cours d'études faites sur le parcours des rayons  $\alpha$  du thorium par l'une de nous<sup>(5)</sup> et sur l'énergie de fission du thorium<sup>(6)</sup>, nous avons pu obtenir des plaques convenables pour l'étude des phénomènes liés à la fission par les neutrons rapides. Sur plus de 10000 trajectoires de fission du thorium par les neutrons rapides de la réaction  $\text{Be} + \text{D}(6,7 \text{ MeV})$ , nous n'avons pas observé un cas sûr de quadripartition, non plus que de tripartition comportant un troisième fragment léger de long parcours; mais nous avons pu enregistrer une centaine de cas d'un rayon court de masse légère lié à la partie centrale et rectiligne de la trajectoire de fission (*fig. A*). Comme les traces des deux



R. — Parcours d'air équivalent (cm).  $\theta$ . — Angle d'émission par rapport aux fragments lourds.

fragments lourds  $M_1$  et  $M_2$  sont pratiquement en ligne droite, il n'est pas possible de déterminer la masse de ces particules; on ne peut par conséquent pas distinguer entre la possibilité d'une tripartition et celle d'une collision entre un fragment lourd et un noyau contenu dans l'émulsion photographique survenue juste au début de son parcours, phénomène déjà observé par F. Joliot au cours de ses travaux sur les noyaux de recul des rayons  $\alpha$ <sup>(7)</sup>.

Cependant, dans les cas ainsi observés, il est possible de mesurer séparément les parcours des deux fragments lourds; le rapport des parcours les plus probables de ces fragments est d'environ 1,2 : ceci indique un rapport de masses

(<sup>5</sup>) FARAGGI, *Journ. de Phys.*, 7, 1946, p. 353. Depuis la publication de ce travail, de nouvelles valeurs des parcours moyens des rayons  $\alpha$  de  $U_I$  et  $U_{II}$  ont été publiées (WYTZES et VAN DER MAAS, *Physica*, 13, 1947, p. 49) : ceci entraîne une légère modification de nos résultats publiés. Le parcours moyen des rayons  $\alpha$  du thorium dans l'air serait de  $2,48 \pm 0,08 \text{ cm}$  au lieu de 2,43 et leur énergie de 3,95 MeV.

(<sup>6</sup>) TSIEN, HO et FARAGGI, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 835. En raison des difficultés de documentation, le travail de JENTSCHKE (*Zeit. f. Phys.*, 120, 1943, p. 165) nous avait échappé. Compte tenu de cette détermination par la méthode d'ionisation, l'énergie cinétique totale des deux fragments de bipartition du thorium a la valeur moyenne de  $140 \pm 10 \text{ MeV}$ .

(<sup>7</sup>) JOLIOT, *Journ. de Phys.*, 5, 1934, p. 219.

des deux fragments plus symétrique que celui de la bipartition (rapport des parcours moyens des fragments 1,3 environ), particularité déjà observée dans le cas de la tripartition de  $^{238}\text{U}$  avec troisième fragment léger de long parcours <sup>(2)</sup>. Et, d'autre part, la direction d'émission de la particule légère est préférentiellement perpendiculaire à celle des fragments lourds <sup>(3)</sup>. Tout ceci indique que probablement une partie de ces trajectoires est liée intimement au phénomène de fission.

Les distributions des parcours (R) et de l'angle d'émission de ces particules légères ( $\theta$ ) sont représentées figures B et C. On peut remarquer que le parcours le plus probable est  $6 \pm 2^{\text{mm}}$  en équivalent d'air et que la valeur moyenne de l'angle d'émission est d'environ  $70^\circ$ . La fréquence de l'émission de ces particules par rapport à celle de la bipartition est  $0,014 \pm 0,002$ . Dans l'ensemble, ce phénomène est quantitativement en accord avec ceux qu'on a observés lors de la fission de l'uranium par les neutrons lents et rapides <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>.

Si ces particules sont émises en même temps que les fragments lourds, on peut les interpréter par le schéma simplifié de la tripartition basée sur le modèle de la goutte liquide du noyau : le troisième fragment  $M_3$  est très peu écarté de l'axe de déformation juste avant la séparation des trois fragments (fig. D) <sup>(4)</sup>. L'énergie et la direction d'émission de  $M_3$  s'accordent qualitativement avec la prévision théorique.

De ces études, ainsi que celles faites sur la fission de l'uranium <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup> et du plutonium <sup>(5)</sup>, on peut conclure que l'émission d'une particule légère lors de la fission est un phénomène commun à tous les noyaux susceptibles de fission, sa fréquence étant constante par rapport à celle de la bipartition (environ 1/100), tandis que la tripartition avec troisième fragment de long parcours dépend probablement de l'excitation du noyau composé. Les niveaux les moins élevés comptés à partir du seuil de fission favoriseraient ce phénomène <sup>(3)</sup>.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Susceptibilité magnétique spécifique de certains mélanges alcool-amine cyclique.* Note <sup>(1)</sup> de M<sup>lle</sup> SIMONE HATEM, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude a été faite sur des mélanges homogènes d'alcool et d'amine cyclique, pour tous les degrés de concentration.

La susceptibilité magnétique spécifique K a été mesurée à l'aide de la balance de Pascal.

<sup>(2)</sup> TSIEN, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1056.

<sup>(3)</sup> FARWELL, SEGRÉ et WIEGAND, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 327.

<sup>(1)</sup> Séance du 7 juillet 1947.



La susceptibilité d'un mélange est généralement une propriété additive; or les courbes que j'obtiens ont toutes l'allure suivante (fig. 1).

Pour le mélange *alcool-aniline*; on trouve :

$$\begin{array}{l} \text{K.} \\ \left. \begin{array}{l} A \rightarrow -0,740 \\ B \rightarrow -0,718 \\ D \rightarrow -0,690 \\ E \rightarrow -0,648 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{le point C correspond} \\ \text{à } 0^{\circ},5 \text{ d'aniline pour } 1^{\circ} \text{ de solution} \end{array} \end{array}$$

B et D étant les points d'écarts maximum avec la droite d'additivité théorique.

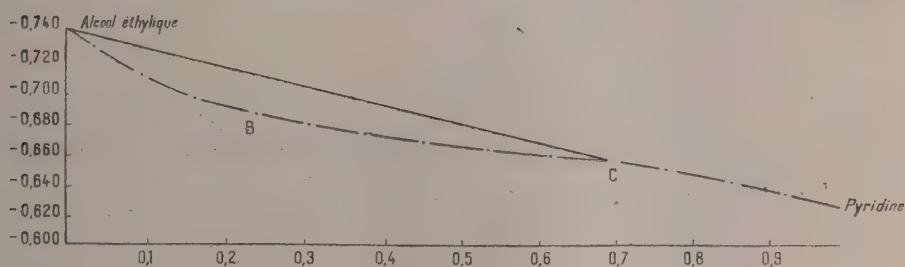


Fig. 1.

Pour les mélanges *o-toluidine-alcool*, les valeurs de K correspondant aux mêmes points de la courbe sont à  $10^{-6}$  près :

$$A \rightarrow -0,745, \quad B \rightarrow -0,708, \quad D \rightarrow -0,768, \quad E \rightarrow -0,692.$$

Le point C correspond à une concentration de  $0^{\circ},28$  d'*o-toluidine* pour  $1^{\circ}$  de solution; il est beaucoup plus rapproché de A que pour l'aniline. De plus, l'anomalie est très accentuée, la dilatation des deux branches ABC et CDE est considérable ici.

Pour les mélanges *m-toluidine-alcool*, on trouve :

$$A \rightarrow -0,745, \quad B \rightarrow -0,700, \quad D \rightarrow -0,685, \quad E \rightarrow -0,664.$$

Le point C correspond à  $0^{\circ},65$  de *m-toluidine* pour  $1^{\circ}$  de solution.

Pour les mélanges *p-toluidine-alcool* :

$$A \rightarrow -0,765, \quad B \rightarrow -0,722, \quad D \rightarrow -0,685, \quad E \rightarrow -0,640 \text{ corps solide.}$$

Le point C correspond à  $0^{\circ},18$  de *p-toluidine* pour  $1^{\circ}$  de solution, il est très rapproché du point A, on trouve là une analogie entre l'*o-toluidine* et la *p-toluidine*.

J'ai, ensuite, voulu décèler la part du noyau et j'ai étudié les mélanges d'alcool et de pyridine, puis de quinoléine et de pyrrol.

Pour le *pyrrol* la courbe a exactement la même allure, avec les chiffres

suivants :

$$A \rightarrow -0,745, \quad B \rightarrow -0,724, \quad D \rightarrow -0,742, \quad E \rightarrow -0,710.$$

Le point C correspond à 0<sup>e</sup>,3 de pyrrol pour 1<sup>e</sup> de solution.

Pour la pyridine et la quinoléine les courbes sont un peu différentes (fig. 2).

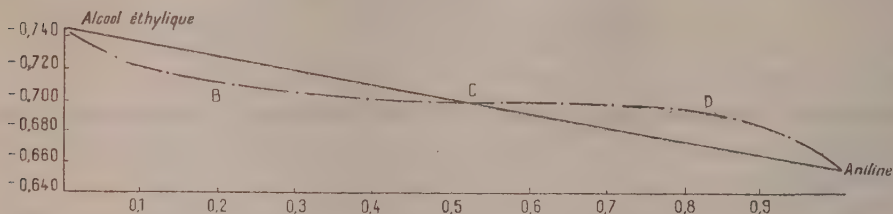


Fig. 2.

La deuxième courbure de la courbe disparaît, les chiffres sont les suivants :

Pour la pyridine :

$$A \rightarrow -0,745, \quad B \rightarrow -0,690, \quad E \rightarrow -0,597.$$

Le point C correspond à 0<sup>e</sup>,7 de pyridine pour 1<sup>e</sup> de solution.

Pour la quinoléine :

$$A \rightarrow -0,745, \quad B \rightarrow -0,700, \quad E \rightarrow -0,670.$$

Le point C correspond à 0<sup>e</sup>,75 de quinoléine pour 1<sup>e</sup> de solution.

Il est à remarquer que la branche CDE de la courbe disparaît dans les deux milieux, qui sont très associés et où la liberté moléculaire est moins grande.

MAGNÉTOCHIMIE. — Sur la susceptibilité magnétique et la photosensibilité du bromure de plomb. Note <sup>(1)</sup> de M<sup>lle</sup> IRÈNE DELGERY, présentée par M. Paul Pascal.

Les mesures de susceptibilité magnétique du bromure de plomb ont conduit à des résultats incompatibles. M. P. Pascal <sup>(2)</sup> trouve  $-0,272 \cdot 10^{-6}$  pour susceptibilité spécifique et M. E. Grillo <sup>(3)</sup> donne  $-0,250 \cdot 10^{-6}$ . Cette différence ne peut être attribuée à une erreur d'expérience. C'est pourquoi il m'a paru intéressant d'étudier la question de façon plus approfondie.

Le bromure de plomb a été préparé par double décomposition entre le nitrate de plomb et le bromure de potassium, puis recristallisé trois fois dans l'eau, en ayant soin de ne pas chauffer au-dessus de 80°.

<sup>(1)</sup> Séance du 7 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 218, 1944, p. 177.

<sup>(3)</sup> Journal de Chimie Physique, 43, 1946, p. 166.



Mesurée aussitôt la préparation du produit, la susceptibilité spécifique est  $-0,275 \cdot 10^{-6}$ . Conservé à l'obscurité, le corps garde sensiblement la même susceptibilité. Mais, laissé à la lumière solaire normale, en couche mince, sa susceptibilité décroît, d'abord rapidement, puis plus lentement, pour se stabiliser au bout de 9 jours vers  $-0,249 \cdot 10^{-6}$ , chiffre donné par M. Grilloi (tableau I).

TABLEAU I. — *Bromure de plomb exposé à la lumière.*

Temps en heures.	Susceptibilité	
	spécifique.	moléculaire.
0.....	$-0,275 \cdot 10^{-6}$	$-102 \cdot 10^{-6}$
24.....	$-0,271$	$-99,5$
48.....	$-0,267$	$-98$
72.....	$-0,265$	$-97$
96.....	$-0,260$	$-95,5$
120.....	$-0,252$	$-93$
144.....	$-0,250$	$-91,7$
168.....	$-0,248$	$-90,9$
192.....	$-0,249$	$-91,6$
216.....	$-0,249$	$-91,6$
240.....	$-0,249 \cdot 10^{-6}$	$-91,6 \cdot 10^{-6}$

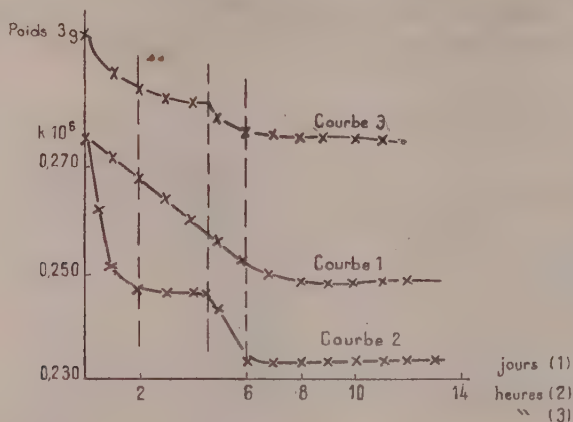
Si nous exposons le corps au rayonnement ultraviolet d'une lampe à vapeur de mercure, le même phénomène se produit, mais avec une vitesse beaucoup plus grande, et nous atteignons deux paliers : un à  $-0,246 \cdot 10^{-6}$ , ce qui est sensiblement la limite trouvée à la lumière solaire, puis une chute rapide conduit au nouveau palier :  $-0,233 \cdot 10^{-6}$ , lequel paraît beaucoup plus stable (tableau II).

TABLEAU II. — *Bromure de plomb exposé aux rayons ultraviolets.*

Temps en heures.	Perte de brome.			Susceptibilité spécifique trouvée.	Susceptibilité moléculaire	
	Poids en mg.	At/mol.	anal.		trouvée.	calculée.
0,30.....	8,7	0,0134	0,013	$-0,2625 \cdot 10^{-6}$	$-96 \cdot 10^{-6}$	$-101,7 \cdot 10^{-6}$
1.....	—	—	—	$-0,2525$	$-93$	—
1,30.....	26,7	0,041	0,040	$-0,247$	$-90,5$	$-100,7$
2,30.....	30,25	0,0453	0,045	$-0,2465$	$-90,2$	$-100,6$
3,30.....	34,25	0,0525	0,05	$-0,246$	$-90$	$-100,4$
4,30.....	37,07	0,0578	0,06	$-0,2456$	$-90$	$-100,2$
5,30.....	42,07	0,0655	0,067	$-0,236$	$-86,5$	$-100$
7.....	48,07	0,0248	0,075	$-0,233$	$-85,4$	$-99,7$
9,30.....	52,02	0,0805	0,08	$-0,233$	$-85,4$	$-99,55$
11.....	59,07	0,0918	0,09	$-0,233 \cdot 10^{-6}$	$-85,4 \cdot 10^{-6}$	$-99,2 \cdot 10^{-6}$

Or, si nous suivons de façon parallèle les variations de poids de l'échantillon, nous constatons une baisse assez faible pour les échantillons insolés

( $10^{\text{ms}}$  pour  $3^{\text{e}}$  de produit en 120 heures); mais, avec les produits exposés à l'ultraviolet, la chute est d'abord grande ( $26^{\text{ms}}$ ,  $75$  pour  $3^{\text{e}}$  de produit en  $1^{\text{h}}30^{\text{m}}$ ), puis moins importante. La courbe représentative du poids (courbe 3) a la



même allure que celle de la susceptibilité et l'analyse prouve que cette perte de poids est due à un départ de brome (tableau II).

Cependant, devons-nous attribuer à ce départ de Br la dépréciation magnétique? En appliquant la règle d'additivité et en tenant compte du Br absent, nous constatons que la dépréciation est beaucoup plus grande que celle que nous pouvions attendre. Il y a sans doute eu remaniement interne de la molécule. Cette dépréciation diamagnétique doit être attribuée à la déformation des ions Br.

La susceptibilité spécifique du bromure de plomb pur récemment préparé est donc  $-0,275 \cdot 10^{-6}$  et satisfait beaucoup mieux à la loi d'additivité que le chiffre  $-0,250 \cdot 10^{-6}$ .

CHIMIE MINÉRALE. — *Applications de la chromatographie à la séparation des métaux nobles.* Note <sup>(1)</sup> de M. **RENÉ DUBRISAY**, transmise par M. Marcel Delépine.

La technique chromatographique, qui a conduit dans le domaine organique à de si importants résultats, n'a trouvé jusqu'ici que peu d'applications en chimie minérale. La présente communication a pour objet de montrer les possibilités que peut fournir la mise en œuvre simultanée de l'absorption et de la réduction bien connue par le charbon des sels de métaux nobles <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Séance du 21 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> Voir OECHNER de CONNINCK, *Comptes rendus*, 130, 1900, p. 151; OTTO RUFF et collaborateurs, *Z. An. Chem.*, 170, 1928, pp. 49-61; BOLAINS et PHILIPS, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 1445.



J'utilise, comme dans toutes les opérations chromatographiques, un tube de verre contenant un poids connu (20 à 50<sup>g</sup>) de charbon finement pulvérisé (<sup>3</sup>). Puis je verse lentement une liqueur contenant en proportions déterminées par exemple du nitrate d'argent et des nitrates de divers métaux. On voit, après élution, l'argent métallique rassembler à la partie supérieure du tube. On peut d'ailleurs après lavage sécher le charbon à l'étuve, l'attaquer à l'acide nitrique et, dans la nouvelle liqueur obtenue, doser les métaux présents.

Les résultats obtenus dépendent, bien entendu, d'un grand nombre de facteurs (nature et structure du charbon, concentration et exposant d'hydrogène de la solution, température, vitesse d'écoulement, etc.) De minutieuses précautions sont donc nécessaires pour obtenir des résultats quantitativement comparables. Je me bornerai à donner ici quelques indications qualitatives.

En partant d'une liqueur formée par addition de 99<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'une solution décimale de nitrate de cuivre à 1<sup>cm<sup>3</sup></sup> de solution décinormale de nitrate d'argent, on retenait au total dans la colonne (<sup>4</sup>) 0<sup>g</sup>,195 d'argent pour 1<sup>g</sup>,073 de cuivre, ce qui correspond pour le rapport Ag/Cu exprimé en atomes-grammes à 0,085 au lieu de 0,010 dans la liqueur primitive. Mais si l'on avait pris soin de diviser la colonne de charbon en trois portions à peu près égales, ce rapport était trouvé égal à 0,127 à la partie supérieure et 0,057 dans les deux portions suivantes.

Dans un mélange de nitrate d'argent et de nitrate de plomb, les résultats étaient du même ordre. En opérant avec des liqueurs obtenues en mêlant successivement 2<sup>cm<sup>3</sup></sup>,5 et 5<sup>cm<sup>3</sup></sup> de solutions normales de nitrate d'argent, avec 10<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'une solution de nitrate de plomb également normale et en diluant le tout, à 100<sup>cm<sup>3</sup></sup>, je trouvais pour le rapport Ag/Pb dans le charbon 1,25 au lieu de 0,25 dans le premier cas et 3,5 au lieu de 0,5 dans le second.

Des résultats analogues ont pu être obtenus avec des solutions de chlorure d'or mêlé à d'autres chlorures. L'expérience suivante me semble à ce point de vue tout à fait caractéristique. Un échantillon de boues résiduelles contenait pour 100<sup>g</sup> environ 60<sup>g</sup> de métaux divers (argent, cuivre, nickel, plomb, étain, etc.) et 30 à 40<sup>mg</sup> d'or. 200<sup>g</sup> de ces boues étaient attaqués par du chlore, en présence d'eau, et la solution ainsi obtenue diluée à 2 litres environ était passée sur une colonne de charbon. Après lavage et séchage, ce charbon était incinéré : en traitant les cendres par coupellation, je recueillais 76<sup>mg</sup> d'or.

Cette méthode permet de caractériser et même d'évaluer grossièrement un métal précieux existant en solution à une très grande dilution. Sur une colonne de 12<sup>g</sup> de charbon, on faisait passer 110<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'une solution N/100000 de nitrate

---

(<sup>3</sup>) J'utilisais soit du charbon de bois, soit du charbon de coco activé à la vapeur, l'un et l'autre lavés à l'eau acidulée par l'acide nitrique, puis lavés à l'eau et séchés.

(<sup>4</sup>) On versait la solution précédente jusqu'au moment où l'argent commençait à passer à travers la colonne de charbon.

d'argent, ce qui correspond à 0<sup>mg</sup>,118 de métal. Après attaque du charbon à l'acide nitrique, un dosage colorimétrique à la dithizone permettait d'en retrouver 0<sup>mg</sup>,098. Une solution N/1000000 ne donne aucune coloration à la dithizone : cette coloration apparaît nettement sur le liquide résultant de l'attaque d'une colonne de 12<sup>s</sup> de charbon sur laquelle on a fait passer un litre de la solution précédente.

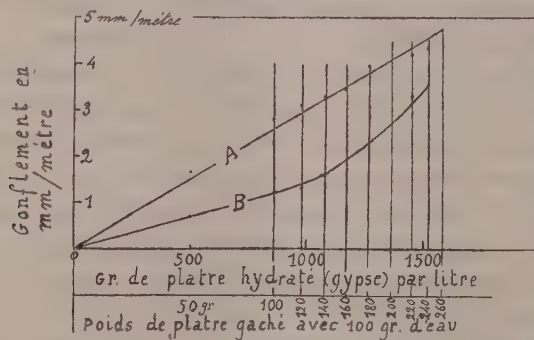
Tout ceci se rapporte à des liqueurs où le métal précieux existe à l'état d'ion simple. Dans le cas des ions complexes, le phénomène est en général moins marqué, à l'exception toutefois des liqueurs d'hydroxyde d'argent ammoniacal.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur les gonflements et le retrait des plâtres à mouler.*

Note <sup>(1)</sup> de M. **LOUIS CHASSEVENT**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Les pâtes de plâtre à mouler et d'eau subissent, au cours de la réaction d'hydratation, un gonflement qui dépend des proportions d'eau de gâchage et de la présence de nombreux corps. Ensuite les masses dures et complètement hydratées subissent par dessiccation un retrait et par réhumidification un gonflement. Nous avons étudié ces différents phénomènes.

*Influence des proportions de plâtre et d'eau de gâchage sur le gonflement des plâtres à mouler.* — Nous avons mesuré, au moyen de l'appareil décrit précédemment <sup>(2)</sup>, les gonflements maxima et minima résultant de l'hydratation totale de pâtes obtenues en ajoutant à 100<sup>s</sup> d'eau : de 50 à 180<sup>s</sup> de plâtre à mouler cuit à la marmite et de 180 à 260<sup>s</sup> de plâtre à mouler cuit à l'autoclave. Les résultats obtenus sont représentés par la figure ci-dessous.



Influence des proportions de gâchage sur le gonflement de plâtre à mouler.

A : Pâtes recouvertes d'eau. B : Pâtes non recouvertes d'eau.

L'examen de cette figure montre que le gonflement varie beaucoup suivant les proportions de gâchage et par conséquent suivant la compacité de la masse

<sup>(1)</sup> Séance du 28 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 243.



durcie. Lorsque la pâte est recouverte d'eau, le gonflement maxima résultant de l'hydratation complète du plâtre est sensiblement proportionnel à la quantité de plâtre hydraté par unité de volume de la masse durcie. Ce gonflement est de 3<sup>mm</sup> par mètre pour une pâte contenant, après hydratation complète du plâtre, 1000<sup>g</sup> de gypse par litre. Nous sommes également arrivé à la conclusion que le gonflement est proportionnel à la quantité de plâtre hydraté, en suivant, avec un même plâtre, d'une part la marche du gonflement et d'autre part la marche de l'hydratation au moyen du prisomètre thermique <sup>(3)</sup>. Les courbes représentant les évolutions de ces deux phénomènes ont la même forme à partir du moment où la pâte commence à gonfler.

*Influence de diverses additions sur le gonflement accompagnant l'hydratation des plâtres à mouler.* — Nous avons constaté que :

1° Le sulfate de potassium et de nombreux autres sels diminuent notamment le gonflement des plâtres à mouler, ainsi que l'ont signalé déjà Gibson et Johnston <sup>(4)</sup>.

2° La présence de gypse incuit et de matières argileuses augmente le gonflement résultant de l'hydratation des plâtres à mouler. Ainsi cette augmentation a été de 50 % en réduisant le début de prise d'un plâtre à mouler de 28 à 7 minutes par addition d'un millième de gypse très fin.

*Influence du séchage et de la réhumidification sur le volume de masses en plâtre totalement hydratées.* — Nous avons mesuré, au moyen d'un appareil à comparateur gradué au centième de millimètre, les variations de longueur d'éprouvettes prismatiques aux extrémités desquelles étaient encastrées de petites billes métalliques servant de butées. Les éprouvettes ont été soumises, après hydratation complète du plâtre, alternativement à des dessiccations à l'air et à des réhumidifications par immersion dans de l'eau saturée de gypse. Les retraits par séchage et les gonflements par réhumidification ont été de 0<sup>mm</sup>,2 par mètre environ avec des plâtres préparés au laboratoire à partir de gypses purs ainsi qu'avec des plâtres à mouler industriels de la région parisienne. Le retrait par séchage atteint donc à peine le dixième du gonflement qui résulte de l'hydratation. Le plâtre se comporte ainsi très différemment des ciments siliceux et alumineux qui subissent par séchage un retrait du même ordre de grandeur que le gonflement résultant de l'hydratation. Il semble que ces différences dans le retrait du séchage proviennent des différences de structure des liants hydratés. Les ciments siliceux et alumineux donnent par hydratation des produits dont les propriétés se rapprochent de celles des colloïdes, tandis que le plâtre se transforme en gypse bien cristallisé. Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse en ajoutant à des plâtres à mouler des argiles diverses en proportion de 25<sup>g</sup> pour 75<sup>g</sup> de plâtre. Nous avons obtenu, après hydratation

(3) JOLIBOIS et CHASSEVENT, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 202.

(4) *Journ. of Soc. of chem. Industry. Trans.*, 51, 1932, p. 25.

complète de ces mélanges, des masses qui subissaient par séchage et réhumidification des variations de longueur de 0,9 à 1<sup>mm</sup>,8 par mètre, analogues à celles obtenues avec des ciments siliceux et alumineux.

En résumé, le gonflement qui résulte de l'hydratation des plâtres à mouler, est sensiblement proportionnel à la quantité de plâtre hydraté par unité de volume, lorsque la masse reste saturée d'eau pendant le durcissement. Ce gonflement dépend en outre de la présence de corps tels que des matières argileuses, de nombreux sels et de gypse incuit.

Le retrait par séchage et le gonflement par réhumidification des masses complètement hydratées et durcies sont beaucoup plus faibles avec le plâtre qu'avec les ciments siliceux et alumineux, ce qui semble être dû aux différences de structure de ces liants après hydratation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation d'un dérivé du phénylbenz-sélénozole trihydroxylé au noyau phényle*. Note <sup>(1)</sup> de M. JEAN DEVELOTTE, transmise par M. Marcel Delépine.

Poursuivant au laboratoire de M. Courtot des recherches sur les dérivés 2 substitués du benz-sélénozole, nous avons été amené à l'étude d'un phénylbenz-sélénozole trihydroxylé au noyau phényle.

Le phénylbenz-sélénozole a été préparé pour la première fois par Bauer<sup>(2)</sup>, qui l'obtenait par action du chlorure de benzoyle sur le sel de zinc de l'ortho-aminoséléno-phénol. Nous avons pu montrer, au cours de nos recherches, dont quelques résultats ont été publiés dans de précédentes Communications<sup>(3)</sup>, que la réaction des chlorures d'acides sur le sel de zinc de l'ortho-aminoséléno-phénol a une portée très générale et permet d'accéder facilement à de multiples dérivés du benz-sélénozole.

Nous allons montrer ici que la réaction s'applique également à la synthèse des composés substitués par des groupes fonctionnels. Pour cela, il suffit de partir d'un acide substitué dont on forme le chlorure, que l'on oppose ensuite au sel zincique de l'aminoséléno-phénol.

Nous avons choisi comme acide substitué l'acide gallique. Au cours de la préparation du chlorure de cet acide, la présence des groupes hydroxylés pourrait causer des réactions secondaires gênantes (résinification ou substitution partielle par des atomes de chlore), nous les avons donc bloqués par acétylation totale en milieu acétopyridinique d'après le mode opératoire préconisé par Lipschitz<sup>(4)</sup>.

Le dérivé triacétyle obtenu a été commodément chloruré par action du

(<sup>1</sup>) Séance du 21 juillet 1947.

(<sup>2</sup>) *Ber. d. chem. Ges.*, 46, 1913, p. 92.

(<sup>3</sup>) CH. COURTOT et J. DEVELOTTE, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 101; 223, 1946, p. 64.

(<sup>4</sup>) *Ber. d. chem. Ges.*, 51, 1918, p. 55.

chlorure de thionyle; lorsque la réaction est achevée, on distille l'agent chlorurant en excès et l'on en chasse les dernières traces sous vide. Le chlorure d'acide cristallise alors en aiguilles incolores F 106-107°.

*Préparation du trihydroxyphénylbenzselénazole triacétylé.* — Si l'on fait réagir le chlorure de l'acide triacétylgallique sur le sel de zinc de l'aminosélénophénol en poudre fine, additionné d'une quantité suffisante d'acide acétique cristallisable pour obtenir une pâte claire, on arrive normalement au dérivé benzselénazolique correspondant, la réaction rapide est achevée en portant quelques instants le liquide réactionnel à l'ébullition; on le verse ensuite dans l'eau glacée, et au bout de quelques heures, on reprend le précipité obtenu et on le recristallise dans l'alcool à 95°. Rendement, 65 %.

Le trihydroxyphénylbenzselénazole se présente sous forme de longues aiguilles blanches inodores, insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques; F 181-182°.

*Propriétés chimiques.* — Le triacétyltrihydroxyphénylbenzselénazole possède les propriétés caractéristiques de l'hétérocycle de sa molécule, et en particulier, il donne normalement des dérivés quaternaires iodoalcoylés à l'azote, par action des iodures organiques en tube scellé à 100-105°; cependant, il ne donne pas de composé d'addition avec l'acide picrique. L'action des bases conduit au dérivé trihydroxylé.

*Obtention du trihydroxyphénylbenzselénazole.* — Des essais de saponification par la soude ou la potasse alcoolique ont donné de mauvais résultats par suite d'une importante résinification inévitable avec ces réactifs. L'ammoniaque alcoolique s'est, au contraire, révélée très convenable pour la désacétylation : il suffit d'ajouter quelques gouttes d'ammoniaque en excès à une solution alcoolique bouillante du dérivé triacétylé, puis d'étendre la solution brune obtenue de la valeur du double de son volume d'eau, en ajoutant en même temps la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la neutralisation, pour obtenir par refroidissement le dérivé trihydroxylé sous forme d'aiguilles d'un blanc jaunâtre fondant à 250° avec décomposition. Le produit est très peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans les solvants organiques.

*Propriétés chimiques.* — 1° *Action de l'acide picrique.* — On obtient facilement le picrate, en solution alcoolique, sous forme d'une poudre jaune d'aspect amorphe fondant en se décomposant à 124°.

2° *Action des bases.* — Le dérivé trihydroxylé passe en solution alcaline aqueuse avec coloration brune intense, si l'on dilue fortement, il y a apparition d'une coloration verte due sans doute à la formation d'un sel moins basique par hydrolyse partielle. Les solutions alcalines ne sont pas stables et se résinifient rapidement.

3° *Action de l'iodure de méthyle.* — Par chauffage à 100-105° avec l'iodure de méthyle, en tube scellé, on obtient le dérivé quaternaire correspondant sous forme d'une poudre jaune soufre, se décomposant à 273°. Le composé obtenu se dissout facilement dans l'eau avec une coloration jaune d'or, il est soluble également dans l'alcool méthylique, d'où l'addition d'éther le précipite.

Si l'on ajoute à la solution aqueuse quelques gouttes de soude diluée, on constate l'apparition d'une coloration rouge rubis, due à la formation d'un sel alcalin au niveau des groupes hydroxylés. L'acidification fait revenir à la teinte jaune initiale pourvu que l'on n'ait pas prolongé trop longtemps l'action de la base, qui finit dans ce cas, par attaquer l'halogène du groupe quaternaire azoté avec résinification.

*Propriétés tinctoriales.* — La présence de plusieurs groupes hydroxyles rapprochés dans la molécule a conduit à rechercher si le composé ne présenterait pas des propriétés tinctoriales sur fibres mordancées.



Effectivement, on obtient des teintures solides sur échevettes de coton, la coloration varie avec la nature du mordant : on obtient un brun doré avec le chrome et un jaune d'or avec l'alumine.

*Conclusions.* — Ces diverses expériences montrent que la présence des groupes hydroxylés ne modifie pas fondamentalement les propriétés de l'hétérocycle, il y a simplement addition de propriétés phénoliques. De plus, la présence de groupes hydroxyles voisins confère à la molécule des propriétés tinctoriales particulières. Enfin, la méthode de synthèse de dérivés du benz-sélénazole, à partir de chlorures d'acides, a une portée très générale.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution d'une diméthylamino-propyl-N-phénothiazine*. Note de M. PAUL CHARPENTIER, présentée par M. Marcel Delépine.

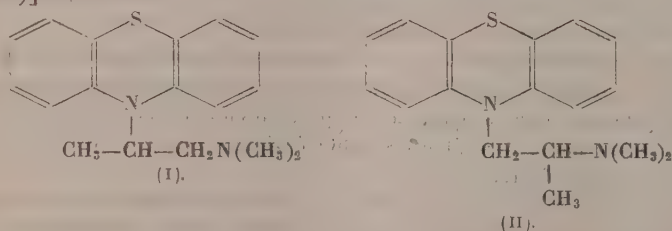
Dans le cadre d'une étude générale sur les antihistaminiques, nous avons été amené à préparer, en 1944, des diméthylamino-alcoyl-N-phénothiazines par condensation des diméthylamino-chloro-alcanes avec la phénothiazine en présence d'amidure de sodium et au sein du xylène bouillant <sup>(1)</sup>.

Dans le cas particulier du diméthylamino-1 chloro-2 propane



nous avons obtenu un composé qui, tant au laboratoire <sup>(2)</sup> qu'en clinique (où il a été étudié sous le n° 3277 RP) <sup>(3)</sup>, s'est révélé comme possédant de remarquables propriétés antihistaminiques.

Nous pensions qu'il s'agissait de la (*Diméthylamino-1' propyl-2'*)-N-phénothiazine [formule (I)]. Cependant, des recherches récentes, mettant en jeu le diméthyl-amino-1 chloro-2 propane dans un tout autre domaine <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup>, nous ont fait supposer que la formule précédente n'était pas exacte et qu'on pouvait fort bien avoir affaire à la (*diméthylamino-2' propyl-1'*)-N-phénothiazine [formule (II)] :



<sup>(1)</sup> SOCIÉTÉ RHONE-POULENC, B.F. 917595 du 5 mars 1945 et addition numéro provisoire 42893.

<sup>(2)</sup> HALPERN et DUCROT, *C. R. Soc. Biol.*, 140, 1946, p. 361.

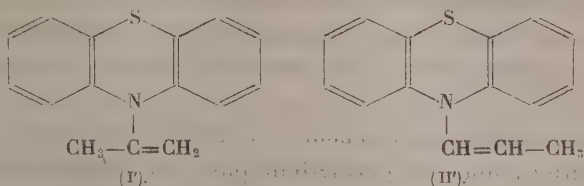
<sup>(3)</sup> HALPERN, HAMBURGER et DEBRAY, *Société médicale des Hôpitaux de Paris*. Séance du 13 novembre 1946.

<sup>(4)</sup> SCHULZ, ROBB et SPRAGUE, *Am. chem. Soc.*, 69, 1947, p. 188.

<sup>(5)</sup> BRODE et HILL, *Am. chem. Soc.*, 69, 1947, p. 724.

Les essais suivants montrent en effet qu'il s'agit bien de ce dernier composé.

Le produit a été d'abord transformé en iodométhylate, et celui-ci converti en hydroxyde d'ammonium quaternaire par action de l'hydroxyde d'argent. Cette base, dégradée par l'action de la chaleur dans les conditions habituelles de la méthode d'Hofmann, nous a donné un dérivé éthylénique qui devrait être la (*propène-1' yl-2'*)-*N*-phénothiazine [formule (I)], si le composé initial avait la formule (I), ou bien la (*propène-1' yl-1'*)-*N*-phénothiazine [formule (II)] si, au contraire, il avait la formule (II).



C'est un liquide épais, bouillant à 181-184° sous 1<sup>mm</sup> (N % trouvé : 6,25; S % trouvé : 13,10). Il est facile de montrer qu'il s'agit là de la (*propène-1' yl-1'*)-*N*-phénothiazine  $C_{15}H_{13}NS$ .

En effet : 1° Par oxydation permanganique en milieu acétonique et à froid, nous avons obtenu la *formyl-N*-phénothiazine (F 144-145°; N % trouvé : 6,10), ce qui est incompatible avec la formule (I) qui aurait dû donner, dans ces conditions, l'*acétyl-N*-phénothiazine.

2° Comme toutes les amines vinyliques, le produit précédent s'hydrolyse facilement. En le traitant par l'acide sulfurique normal à l'ébullition, nous avons obtenu d'une part la phénothiazine (F 180°), et d'autre part, du propanal caractérisé par sa dinitrophénylhydrazone (F 154-155°), et par sa combinaison avec le dimédon (F 155°).

Si nous avons eu affaire à la formule (I), il est clair que nous aurions dû obtenir non pas du propanal, mais de l'acétone. Or, le propanal que nous avons isolé titrait, à l'iode, 91 % d'aldéhyde, et nous n'avons pu mettre en évidence la présence d'acétone par le réactif de Denigès.

Tout ceci établit donc, d'une façon indiscutable, que la condensation du diméthylamino-1 chloro-2 propane avec la phénothiazine et l'amidure de sodium conduit non pas à la (*diméthylamino-1' propyl-2'*)-*N*-phénothiazine, mais bien à la (*diméthylamino-2' propyl-1'*)-*N*-phénothiazine.

Nous avons d'ailleurs vérifié qu'on obtenait encore ce même composé en condensant le diméthylamino-2 chloro-1 propane  $CH_2Cl.CH(CH_3).N(CH_3)_2$  avec la phénothiazine.

La (*diméthylamino-2' propyl-1'*)-*N*-phénothiazine se présente sous forme d'une masse cristalline fondant vers 60° et bouillant à 190-192° sous 3<sup>mm</sup>. Son chlorhydrate fond à 203-204° (N % trouvé : 8,69; Cl % trouvé : 10,9).

Nous avons préparé également son picrate (F 164°), son iodométhylate (F 206-207°, N % trouvé : 6,44) et son benzène-sulfométhylate (F 275°, N % trouvé : 6,13; S % trouvé : 14,30).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Identification des acides naphtylamine-mono-sulfoniques*. Note <sup>(1)</sup> de MM. **ROGER PERROT** et **ALBERT BARGHON**, transmise par M. Louis Hackspill.

Les acides naphtylaminesulfoniques ont fait l'objet de recherches étendues et des méthodes variées ont été proposées pour les caractériser. Cependant, la littérature ne mentionne qu'un petit nombre de dérivés présentant des points de fusion nets.

Les différences de solubilité des acides ou de leurs sels sont à la base de procédés de séparation, mais ne permettent pas une identification rapide. Les méthodes d'investigation font appel essentiellement à des réactions de coloration et à des réactions de formation de dérivés cristallisés. Mentionnons, à titre d'exemple, la comparaison des différentes nuances, soit des colorants azoïques préparés à l'aide de ces acides <sup>(2)</sup>, soit des produits colorés obtenus avec la pyridine soumise à l'action des rayons ultraviolets <sup>(3)</sup>.

En ce qui concerne la préparation de composés cristallisés, il faut signaler les travaux relatifs à la précipitation des sels fusibles que forment les amines aromatiques avec les dérivés acétylés de certains acides <sup>(4)</sup>. En outre, Whitmore et Gebhart <sup>(5)</sup> ont montré que les dérivés N-benzoylés des sels d'acides naphtylaminesulfoniques se différencient les uns des autres par leur aspect et leurs propriétés optiques. Enfin, tandis que Chambers et Watt <sup>(6)</sup> ont décrit des sels fusibles de S-benzylthiuronium d'acides naphtylamine-sulfoniques, Huntress et Foote ont réussi à préparer, par l'intermédiaire des sels d'argent, quelques sels de paranitrobenzylpyridinium présentant des points de fusion nets <sup>(7)</sup>.

Ayant constaté que de nombreux sels de benzoylguanidinium d'acides sulfoniques sont bien cristallisés et fusibles <sup>(8)</sup>, nous avons pensé pouvoir utiliser la

---

<sup>(1)</sup> Séance du 16 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> A. BRUNNER, *Analyse der Azofarbstoffe*. Berlin, 1929.,

<sup>(3)</sup> H. FREYTAG, *Journ. für prakt. Chemie*, **136**, 1933, p. 193,

<sup>(4)</sup> R. B. FORSTER et collab., *Journ. of the Society of Chemical Industry*, **46**, 1926, p. 224 et **47**, 1928, p. 155; O. C. et V. H. DERMER, *Journ. Org. Chemistry*, **7**, 1942, p. 581; PING CHEN et E. J. CROSS, *Journ. Soc. Dyers Colourists*, **59**, 1943, p. 144.

<sup>(5)</sup> *Industrial and Eng. Chemistry analytical*, **10**, 1938, p. 654.

<sup>(6)</sup> *Journ. Org. Chemistry*, **6**, 1941, p. 376; G. F. HENNION et C. J. SCHMIDLE, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1943, p. 2468.

<sup>(7)</sup> *Journ. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 1017.

<sup>(8)</sup> R. PERROT et A. BARGHON, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1947, p. 190.



benzoylguanidine pour caractériser les acides naphtylaminemonosulfoniques. Effectivement, les sels de benzoylguanidinium de ces acides sont bien cristallisés, ils ont des points de fusion nets et sont faciles à préparer.

Il suffit de chauffer dans un peu d'eau, quelques minutes à peine, jusqu'à dissolution, une petite quantité d'acide à étudier, un décigramme ou même moins, avec autant de benzoylguanidine, ce qui représente un léger excès de base. Par refroidissement le sel cristallise. La quantité d'eau à utiliser dépend de la solubilité du sel; elle est de 10 cm<sup>3</sup> pour les quantités de réactifs indiquées, sauf en ce qui concerne les acides naphtylaminésulfoniques-1.6, 1.7 et surtout 1.3 dont les sels sont beaucoup plus solubles.

Les cristaux sont filtrés et lavés avec un peu d'alcool qui dissout la base en excès. On peut déterminer directement la température de fusion du sel.

Les sels sont incolores; ils sont gris ou plus foncés encore si l'acide examiné est un produit brut et coloré. Une purification dans l'eau en présence de noir animal fournit de beaux cristaux; mais un chauffage prolongé dans ce milieu est à éviter car une débenzoylation du sel peut se produire. Quelques sels cristallisent avec de l'eau; ils la perdent aisément par chauffage.

Le tableau suivant mentionne les températures de fusion, lues au tube de Thiele et corrigées, ainsi que l'aspect, sous le microscope, des sels des différents acides naphtylaminemonosulfoniques que nous avons étudiés. Les chiffres de position sur le cycle naphthalénique se rapportent, dans l'ordre, au groupement aminé et au groupement sulfonique.

Sels de benzoylguanidinium des acides.	P.F.°C.	Aspect.
1-4 (naphthionique).....	193-194	longues aiguilles
1-5 (Laurent).....	234	prismes courts massifs
1-6 (Clève $\beta$ ).....	193	lamelles irrégulières
1-7 (Clève $\beta$ ).....	214-216	aiguilles
1-8 (Schœllkopf).....	196-197	lamelles rectangulaires
1-9 (Clève $\gamma$ ).....	192-193	cristaux en dents de scie
1-2.....	206-207	lamelles parallélogrammes
2-2 (Tobias).....	185-186	prismes plats
2-5 (Dahl).....	210-211	longues aiguilles
2-6 (Brønner).....	185-186	prismes allongés groupés en étoiles
2-7 (F).....	177-179	prismes allongés plats
2-8 (B. A. S. F.).....	200-201	lamelles en forme de losanges

La détermination du point de fusion du sel, éventuellement en mélange avec un sel témoin, ainsi que l'examen des cristaux au microscope, permettent l'identification.

La méthode n'est pas directement applicable aux acides polysulfoniques dont les sels sont beaucoup plus solubles.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Méthode de détermination précise des paramètres cristallins. Application à un échantillon de mica muscovite.* Note <sup>(1)</sup> de M. JEAN BARRAUD, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous avons indiqué précédemment <sup>(2)</sup> une méthode de détermination précise des angles mutuels des plans réticulaires. Cette méthode, qui utilise deux diagrammes de Laue correspondant à deux positions du même cristal décalées l'une par rapport à l'autre d'une rotation de  $180^\circ$  autour de la direction du faisceau incident, est basée sur une propriété de focalisation des taches de Laue, signalée par L. Bragg <sup>(3)</sup>, et dont nous avons développé les conséquences. Soient  $\theta$  la valeur exacte de l'angle d'un plan réticulaire avec la normale à la face de référence du cristal (cette normale est voisine de la direction du faisceau incident),  $\theta_1$  et  $\theta_2$  les valeurs déterminées respectivement à partir de chaque diagramme. Nous avons montré que  $\sin \theta = (\sin \theta_1 + \sin \theta_2)/2$  au second ordre près; nous avons d'ailleurs établi depuis que l'on obtient des résultats plus précis encore au moyen de la formule  $\operatorname{tg} 2\theta = (\operatorname{tg} 2\theta_1 + \operatorname{tg} 2\theta_2)/2$ . Cette formule a d'ailleurs l'avantage de rendre les calculs plus rapides puisqu'elle représente en fait la moyenne des distances  $\rho_1$  et  $\rho_2$  d'une même tache au centre mesurées sur les deux diagrammes, d'où  $\operatorname{tg} 2\theta = (\rho_1 + \rho_2)/d$ ,  $d$  étant la distance de la face de référence de la lame cristalline à la surface sensible.

La méthode de Laue fournit tous les éléments nécessaires à la détermination de la symétrie (au centre près) et des indices des plans réticulaires; de plus le procédé que nous venons de rappeler permet de mesurer avec précision les valeurs des angles des plans réticulaires. En choisissant convenablement ceux-ci on pourra donc déterminer les rapports des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et les angles des axes cristallographiques. Il suffira alors de connaître en valeur absolue un seul paramètre pour déterminer la maille en valeur absolue également.

La méthode est évidente :

1° Identification des taches et détermination précise de la maille en valeurs relatives au moyen d'un couple de diagrammes de Laue suivant le procédé que nous avons rappelé ci-dessus;

2° Mesure précise en rayonnement monochromatique de l'un des paramètres.

Voici, à titre d'exemple, les résultats de mesures effectuées sur un échantillon de mica muscovite.

A. *Détermination de la maille en valeurs relatives.* — Un couple de diagrammes de Laue d'une lame de mica muscovite, pris perpendiculairement à  $d_{001}$  nous a donné pour les angles des plans réticulaires avec la normale à  $d_{001}$  :  $\theta_{100} = 9^\circ 7', 4$ ;  $\theta_{201} = 5^\circ 40', 8$ ;  $\theta_{430} = 4^\circ 35', 8$ .

Il est facile de déduire de ces angles les rapports  $c : d_{001}$ ,  $a : c$  et  $a : b$ . Nous

<sup>(1)</sup> Séance du 28 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 217 1643, pp. 683-685.

<sup>(3)</sup> *Proceedings of the Cambridge Phil. Soc.* (Nov. 1912), reproduit dans : L. BRAGG, *The history of X-Ray Analysis* (Publication du British Council), p. 7.

utiliserons la maille définie par Ch. Mauguin <sup>(4)</sup>. On trouve

$$c : d_{001} = 1,0128, \quad a : c = 0,5136, \quad a : b = 0,5764.$$

En appelant  $\beta$  l'angle  $(\vec{a}, \vec{c}) = \theta_{001} + 90^\circ$ , la maille sera complètement déterminée en valeurs relatives par  $\beta = 99^\circ 7', 4$ ,  $a : b : c = 0,5764 : 1 : 1,1224$ .

*Vérification.* — L'angle  $\theta_{321}$  a été calculé à partir de ces valeurs, d'une part. et déduit de mesures directes sur la tache correspondante, d'autre part. On a trouvé les valeurs  $\theta_{321\text{calc}} = 4^\circ 55', 6$ ,  $\theta_{321\text{mes}} = 4^\circ 54', 9$ , en concordance satisfaisante si l'on remarque que leur calcul fait intervenir quatre mesures d'angles ( $\theta_{100}$ ,  $\theta_{201}$ ,  $\theta_{120}$ ,  $\theta_{321}$ ) <sup>(5)</sup>.

B. *Détermination de la maille en valeur absolue.* — Si l'on remarque que pour le mica,  $d_{003}$  vaut en première approximation  $3,32 \text{ \AA}$ , on peut penser déterminer sa valeur avec précision en utilisant comme étalon le quartz dont l'intervalle réticulaire  $d_{101}$ , connu avec une grande précision, vaut  $3,3367 \text{ \AA}$  <sup>(6)</sup>. C'est ce que nous avons fait. Un clivage de mica et une lame de quartz présentant une face naturelle  $10\bar{1}1$  bien définie ont été montés sur le support d'une chambre à cristal tournant de façon que le bas du faisceau tombe sur le mica et le haut sur le quartz. Un monochromateur à cristal courbé permet d'isoler la radiation choisie pour la mesure et focalise le faisceau sur la fente d'entrée de la chambre. On obtient deux diagrammes superposés, l'un relatif au mica, l'autre au quartz. Les raies  $d_{00(12)}$  du mica et  $d_{101}$  du quartz sont distantes de 1 à 2<sup>mm</sup> seulement, ce qui élimine la plupart des erreurs instrumentales et aussi la variation de longueur du film <sup>(7)</sup>. Les mesures ont donné  $d_{001} = 9,954 \text{ \AA}$ ; on en tire les valeurs suivantes pour les différents paramètres de la maille :  $a = 5,17 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,98 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,08 \text{ \AA}$ ; à ces valeurs il faut ajouter : angle  $(\vec{a}, \vec{c}) = 99^\circ 7', 4$ . Si l'on adopte la maille de Tschermak utilisée par de nombreux auteurs étrangers et définie par

$$\vec{a}' = \vec{a}, \quad \vec{b}' = \vec{b}, \quad \vec{c}' = \vec{a} + \vec{c},$$

<sup>(4)</sup> Bull. Soc. Minéralogie, 51, 1928, pp. 285-332.

<sup>(5)</sup> En toute rigueur une telle vérification n'est vraiment significative que si l'on a pris soin d'éliminer les erreurs systématiques susceptibles de faire varier dans le même sens les valeurs de  $\theta$  mesurées et calculées.

<sup>(6)</sup> Valeur corrigée de l'indice de réfraction d'après V. KUNZL et J. KÖPPEL, Comptes rendus, 196, 1933, pp. 787-796 et A. H. JAY, Proc. Roy. Soc., (London), 142, 1933, pp. 237-247.

<sup>(7)</sup> J. A. Rose a bien voulu reprendre cette détermination au moyen de sa méthode de précision (Comptes rendus, 222 1946. pp. 805-806). Son résultat diffère peu du nôtre. Obtenu avec un diamètre de chambre double de celui que nous avons utilisé, il est plus précis et c'est lui que nous avons adopté. La mesure portant comme la nôtre sur  $40\bar{1}4$ , la correction d'indice de réfraction est pratiquement négligeable devant les erreurs expérimentales.



on trouve

$$c' = 20,007 \text{ \AA}, \quad \text{angle } (\vec{a'}, \vec{c'}) = 95^\circ 40', 8.$$

Ces mesures ont été faites dans les conditions normales d'emploi des appareils; moyennant certaines précautions expérimentales et un choix judicieux des plans réticulaires utilisés pour la mesure, la précision relative pourrait atteindre le 1/10000, et peut-être mieux.

MINÉRALOGIE. — *La vatérite et les formes minéralogiques du calcaire.*

Note <sup>(1)</sup> de M. JOSEPH STOLKOWSKI, présentée par M. Charles Manguin.

L'étude des formes minéralogiques de carbonate de calcium anhydre (calcite, aragonite, vatérite) a toujours présenté des difficultés : cela tient parfois aux multiples aspects de cristaux qu'il peut être délicat d'identifier : il en est ainsi pour les cristaux que représente la figure 1 et qui se forment transitoirement

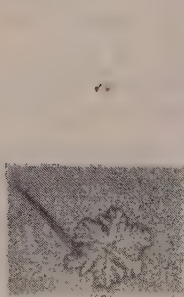


Fig. 1. —  $\mu\text{-CO}_3\text{Ca}$  ?.

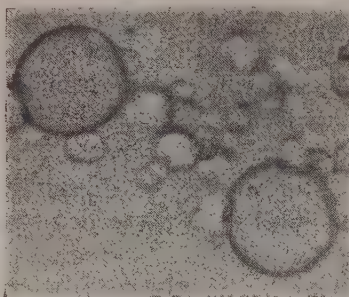


Fig. 2. — Vatérite fraîchement précipitée.

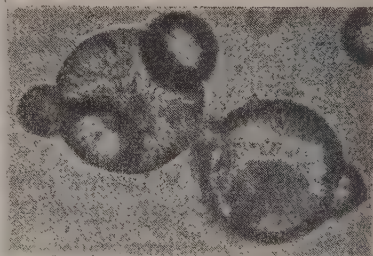


Fig. 3. — Sphérolites de vatérite de 1/10<sup>mm</sup> provenant d'un précipité desséché.

dans les solutions de bicarbonate de calcium chauffées vers 60°; on les trouve mêlés à l'aragonite. Il y en a également en moindre quantité dans les précipités calcaires formés par double décomposition; ils restent éteints en lumière polarisée et ne donnent aucune figure caractéristique en lumière convergente. (Il s'agirait peut-être de la forme  $\mu\text{-CO}_3\text{Ca}$  dont l'autonomie est douteuse.) De même, les propriétés de la vatérite, variété instable de carbonate de calcium, constituent encore un sujet de discussion : Heide <sup>(2)</sup> en avait cependant fait une étude précise; suivant le même principe que cet auteur, j'ai préparé de la vatérite en mélangeant deux solutions : une de carbonate de potassium à 50 % et une de chlorure de calcium 1,5 N au moins. Le pH de ce mélange était de 11,5. Mais au lieu d'opérer d'abord à 5°, puis à la température ordinaire,

<sup>(1)</sup> Séance du 21 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> *Contralb. f. Mineralogie*, 1924, pp. 641-651.

<sup>(3)</sup> *Chemie der Erde*, 6, 1931, pp. 239-252.

j'ai laissé le tout une nuit dans la glace et achevé la cristallisation au frigidaire. Heide obtenait, au bout de 2 heures à 2 heures et demie, des sphérolites de 3 à 10 $\mu$ . On obtient, en opérant comme je l'ai fait, des sphérolites (*fig. 2*) cinq fois plus gros, en grande quantité. Et même, en employant des solutions alcooliques, j'ai trouvé des sphérolites qui atteignent 1/10 de millimètre (*fig. 3*); ces sphérolites sont entièrement transparents et présentent la croix noire sphérolitique en lumière polarisée (*fig. 4*). Sur des échantillons qui n'étaient

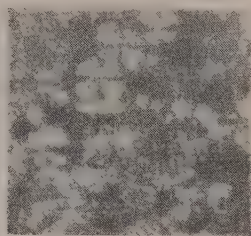
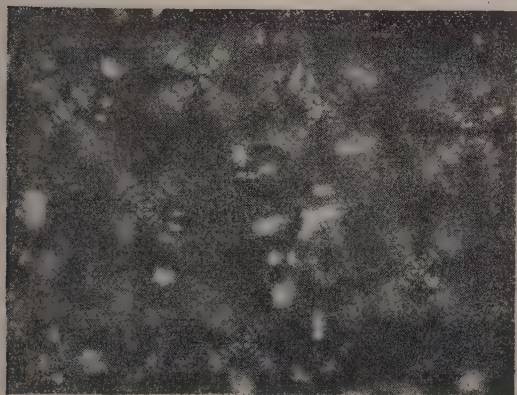


Fig. 5. — Fragment de régénérat d'Escargot, L. P.

Fig. 4. — Sphérolites de 50  $\mu$  en L. P.  
Grossissement : 400.

pas en voie de transformation, je n'ai pas vu cette croix noire se dissocier. La structure fibreuse radiale y est nettement visible. Leur biréfringence est faible, leur allongement, positif pour la plupart, négatif pour quelques-uns. Abandonnés entre lame et lamelle, ils évoluent en aragonite ou en calcite. L'étude aux rayons X, par la méthode Debye-Sherrer, donne par ailleurs des résultats en bonne concordance avec ceux de F. K. Mayer (<sup>3</sup>) : la vatérite possède une maille hexagonale.

Des formations semblables existent certainement dans le règne animal, comme le montre la figure 5, qui représente un régénérat de coquille d'Escargot examiné en lumière polarisée.

En possession de ce produit, j'ai tenté de contrôler les réactions classiques qui permettent de distinguer les variétés minéralogiques du calcaire : j'ai obtenu d'excellents résultats, surtout avec le nitrate de cobalt (réaction de Meigen) et l'alizarine; par l'action du nitrate de cobalt à froid ou à chaud, la calcite ne prend aucune coloration, l'aragonite acquiert une teinte rose, et la vatérite, contrairement aux affirmations classiques, s'en distingue par une coloration mauve violacée. Le calcaire amorphe prend une teinte mauve qui devient plus foncée à la longue.

Après l'action du nitrate de cobalt, il est remarquable de constater que les cristaux semblent intacts; c'est pourquoi, dans ce phénomène, en dehors de la réaction de double décomposition portant sur de faibles quantités, on

pouvait envisager une action d'adsorption; j'ai donc fait des essais chromatographiques, en réalisant des colonnes aussi semblables que possible; les colorants étaient : soit du paraminoazobenzène dissous dans l'éther de pétrole, soit un extrait d'ambre dissous dans l'éther de pétrole mêlé de chloroforme : la calcite ne donne rien de toutes façons; l'aragonite présente un très léger pouvoir adsorbant, mais la vatérite sépare une zone jaune orangé très nette avec le paraminoazobenzène, et une zone brune intense avec l'extrait d'ambre. Il en résulte que la vatérite est une variété minéralogique de calcaire susceptible d'être utilisée en chromatographie.

En résumé, on peut préparer de la vatérite en cristaux relativement gros (50<sup>µ</sup> à 1/10 de millimètre de diamètre); on peut différencier par voie chimique la calcite, l'aragonite, la vatérite et le calcaire amorphe; enfin la vatérite est un produit qui possède un pouvoir adsorbant notable.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence de gisements d'étain en Algérie.*

Note (1) de M. LUCIEN THIÉBAUT.

L'étude des graviers du massif cristallin situé au nord de Ménerville démontra en 1942 l'existence de cassitérite en très faible proportion dans les roches granitiques, constatation qui fut faite également dans tous les massifs de ces roches étudiées dans la Grande Kabylie. Dans la suite, de minuscules grains d'étain métallique furent même identifiés dans les concentrés des sluices traitant les graviers aurifères du Djebel Nora. Mais la cassitérite ne fut trouvée en quantité appréciable que dans la région El Milia-Collo en mai 1943, en particulier sur les flancs du Djebel Tamazert.

Ce massif est formé d'une granulite modifiée par dynamo métamorphisme et kaolinisée, passant latéralement à des gneiss œillés, à des micaschistes et à des séricitoschistes dans lesquels abonde parfois l'andalousite. Dans cet ensemble apparaissent de petits massifs et des filons de pegmatite tourmaline, ainsi que des intercalations de quartz et de greisen détachant parfois des apophyses au toit et au mur.

La cassitérite existe soit dans des veines quartzeuses des gneiss, soit surtout dans des sills de greisen où elle est accompagnée d'une muscovite fluorifère et de quartz. Celui-ci comporte au moins deux variétés, l'une présentant à la vue les caractéristiques normales de ce minéral, tandis que l'autre, de teinte en apparence très foncée, paraît être d'une venue plus récente. Toutes deux présentent au microscope des extinctions roulantes.

La muscovite forme des paquets de lamelles blanches, atteignant et dépassant souvent un centimètre. Elles sont souvent ployées et étirées. Leur composition

---

(1) Séance du 28 juillet 1947.



est la suivante :

$\text{SiO}_2$  47,4 —  $\text{F}_2\text{O}$  3,3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  36,6 —  $\text{FeO}$  0,8 —  $\text{K}_2\text{O}$  7,3 —  $\text{Na}_2\text{O}$  3,2 —  $\text{Li}_2\text{O}$  traces —  $\text{H}_2\text{O}$  4,3.

La cassitérite est brune, souvent violacée. Elle forme des grains plus ou moins volumineux, pouvant atteindre plusieurs centimètres. Elle constitue alors des éléments allongés, souvent aplatis, sans contours cristallins nets. Elle paraît avoir subi des efforts dynamiques. Au microscope elle est très polychroïque, sa teinte variant du brun et du brun lie de vin au blanc légèrement grisâtre; elle renferme des inclusions de columbite, minéral qui s'individualise parfois dans la même roche. Une analyse moyenne de cassitérite a donné :

$\text{SnO}_2$  94,07 —  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  4,5 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,7 —  $\text{CaO}$  0,3 —  $\text{Si}_2\text{O}$  0,1.

Elle est accompagnée dans les concentrés d'un phosphate de manganèse, mais en très faible proportion et parfois de traces de scheelite; la topaze, le béryl et le wolfram n'y ont pas encore été identifiés.

La tourmaline abonde dans les concentrés, mais elle n'a jamais été rencontrée à côté de la cassitérite dans ses gisements, bien que les sillfs stannifères passent souvent à des pegmatites tourmalinifères, mais alors entièrement stériles. Les divers minéraux également reconnus sont par ordre d'importance : l'apatite et le zircon accompagnés le plus souvent d'almandin et d'andalousite, la magnétite peu abondante ainsi que l'ilménite, qui peut d'ailleurs faire défaut, le rutile assez rare et l'anatase plus rare encore. L'or a été trouvé en deux points.

La pyrite et la barytine apparaissent souvent et parfois aussi le cinabre, mais on ne saurait associer leur présence à celle des gisements de cassitérite.

Les roches plutoniennes les plus voisines de ces gisements sont des granulites plus ou moins transformées en orthogneiss granulitiques dont la composition est celle d'un magma alcalin sodique.

Voici d'ailleurs l'analyse d'une granulite gneissique prélevée par M. Roubault à l'oued Daoud, un peu au nord d'oueds minéralisés en cassitérite et columbite :

$\text{SiO}_2$  75,6 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,75 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,45 —  $\text{MgO}$  0,14 —  $\text{CaO}$  0,70 —  $\text{Na}_2\text{O}$  4,58 —  $\text{K}_2\text{O}$  3,63 —  $\text{TiO}_2$  tr. —  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,27. — Perte à 110° 0,10. — Perte au feu 0,55.

Les caractéristiques physiques des principaux minéraux montrent que dans leur ensemble, les roches où on les trouve ont subi des efforts dynamiques intenses qui ont affecté au reste les massifs anciens avec lesquels ils sont en rapport.

La formation des gites d'étain paraît avoir été un corollaire de la mise en place des massifs de granulite de la région et du métamorphisme des roches sédimentaires qui les enrobent. Elle en a marqué la fin, celle-ci étant alors caractérisée par des venues qui transformèrent en kaolin les feldspaths naissants de certains massifs de granulite et y substituèrent partiellement dans leurs

apophyses, en l'espèce les sills de pegmatite en voie de consolidation, un quartz secondaire accompagné de muscovite fluorifère et de cassitérite. Les mouvements orogéniques qui durent suivre, sinon même accompagner la fin de cette phase finale, expliquent l'état physique des minéraux constituant les gîtes stannifères.

D'autre part, toute la série métamorphique où on les trouve a été formée au détriment de sédiments très vraisemblablement primaires, d'après les travaux d'Ehrmann. Enfin l'âge de la granulite étant anténumulitique, c'est à une période indéterminée au cours de cette longue période allant du Primaire à la fin du Secondaire qu'il faut placer la formation des gisements de cassitérite de la région d'El Milia.

Océanographie. — *Les sables roux du Plateau Continental français.*

Note (1) de M. JACQUES BOURCART.

Il existe au large de la Grande Vasière (2) de l'Atlantique, des *sables roux* coquillers et caillouteux, sans vase, de couleur dorée. Il semble, d'après les cartes marines, que ces sables remplacent la vase, à la latitude de l'île d'Oléron, et qu'on puisse les retrouver sur le bord oriental de la Grande Vasière jusqu'à une profondeur approximative de 40 mètres. Un certain nombre d'échantillons ont été dragués à bord du "Grenadier". Leurs caractéristiques sont exprimées dans le tableau suivant, comparées à celles d'échantillons de *sables du large* (3), recueillis à Banyuls à bord du dragueur 333, où ils séparent les vases côtières, homologues de la Grande Vasière, des *vases du large*.

*Atlantique.*

Stations.	Pro- fondeur.	Gravier + coquilles > 2 <sup>mm</sup> .	Sable > 0,15.	Sablon > 0,05.	Poudre < 0,05.	Calcaire %.
4.....	120	69	29,8	1,2		60
4 bis.....	128	9,5	90			70
5.....	140	4	95,5			72
6.....	140	0,5	96,5	1,2	1,8	25,5
8.....	160	7,8	89,7	2,5		37,5
9.....	185	11	88,4			24

*Méditerranée (Banyuls).*

22.....	160	17,5	66	12,5		29
---------	-----	------	----	------	--	----

Les sables roux contiennent des coquilles de Lamellibranches, en fragments ou entières, d'aspect dépoli ou usé, grisâtres, peu reconnaissables sauf *Venus ovata*, ainsi que des tubes vides, patinés de jaune, de *Ditrupa arietina*

(1) Séance du 21 juillet 1947.

(2) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1337.

(3) G. Pruvôt, *Arch. Zool. expér. et génér.*, 3<sup>e</sup> série, 2, 1894, pp. 599-672.

(piquants d'alènes), des coquilles de Taxodontes actuels et des plaques de Spatangidés. Les graviers sont faits de quartz de filon, patiné de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de granulite et de schistes à séricite, de calcaires bruns ou gris clair, à grain très fin, très corrodés, recouverts à la partie supérieure de Bryozoaires encroûtants et de Serpules.

Je rappellerai que Louis Dangeard (\*) a déjà dragué au large des Glénans, par des fonds de 60 à 75<sup>m</sup>, des poudingues à graviers patinés analogues, semblant jalonner un littoral quaternaire.

La fraction sable, dominante, outre des débris de coquilles grisâtres, des fragments de piquants d'Oursins, de test de Spatangidés, de Foraminifères, d'arêtes ou d'écaillés de poissons, de plaques d'Ophiures et de prismes de nacre, est faite de quartz souvent bien roulé. Celui-ci est riche en inclusions de rutile et fissuré : les fissures envahies par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Parfois, il présente des taches de glauconie verte, rougissant à la flamme oxydante. Les feldspaths sont rares; les phyllites plus abondantes : muscovite et surtout biotite décolorée, vert pâle; les minéraux lourds nombreux. La fraction sablon, très peu abondante, est analogue avec plus de phyllites. Les spicules d'Éponges silicieuses, des Diatomées et des spicules d'Holoturie sont abondants et les minéraux lourds.

La fraction poudre est faite de paillettes calcaires, dues à la destruction des coquilles par les végétaux microscopiques perforants, ainsi que de Coccolites.

Ces sables sont curieusement riches en glauconie. Celle-ci était autrefois considérée comme caractéristique des profondeurs en dessous de —200<sup>m</sup>. Dangeard avait pourtant déjà plusieurs fois noté sa présence dans les sédiments du Plateau continental.

Des attaques par HCl ont montré que, si la glauconie en grains est rare, elle est partout présente sous forme de moules de Foraminifères, de plaques d'Ophiures ou de piquants d'Oursins. Ceux-ci sont verts, parfois oxydés et bruns *en surface*. Souvent ils ne présentent pas, en lumière polarisée, la structure cryptocristalline caractéristique de la glauconie. Dans les sables méditerranéens, ce sont les moules verts très pâles et bruns qui sont les plus fréquents. Mais la plus curieuse forme que présente la glauconie, déjà signalée en Méditerranée par Léo Berthois et Dangeard (°), est celle qui remplit toutes les perforations, même les plus fines, des coquilles. Elle est très verte, le plus souvent isotrope. On notera aussi que les moules des Foraminifères apparaissent parfois sans décalcification, par simple dissolution ou usure du test. Enfin, la glauconie forme des enduits incomplets sur les grains de quartz. Les coquilles de la Grande Vasière présentent, quand elles sont grises et altérées, le même remplissage glauconieux. Accompagnées de graviers ou de grains de sable patinés de fer, elles semblent donc appartenir à des sables roux sous-jacents.

(\*) *Bull. Soc. Géol. et Min. de Bretagne*, VI, 1925, pp. 257-261.

(°) *Geologie der Meere und Binnengewässer*, III, 4, pp. 532-545, 1939.



Les sables roux qui recouvrent le Plateau continental Atlantique, de part et d'autre de la Grande Vasière, sont riches en graviers, voire en galets, souvent usés et polis comme ceux dragués par le *Caudan* <sup>(6)</sup> en 1896, ou le *Théodore-Tissier* <sup>(7)</sup> en 1935. Ils sont, en outre, bien vanés, patinés de fer. Ces faits, et l'abondance de la glauconie, montrent que le milieu marin a dû rester longtemps agité et oxydant. Quant à la vase qui les recouvre dans la partie centrale, il semble bien que l'on puisse admettre avec Furnestin <sup>(7)</sup> que, si elle est un dépôt actuel, elle ait un substratum sableux plus ancien. La capture que j'ai faite de flocons, au large de l'île d'Yeu, est en faveur de cette hypothèse qui ne peut être vérifiée que par le prélèvement d'échantillons à l'aide de carottiers. Les mêmes conclusions s'imposent pour l'origine des sables du large du Plateau Continental du Roussillon. Les uns et les autres seraient les dépôts d'une mer en régression.

Océanographie. — *L'effet du vent sur les montées d'eau froide à Safi.*

Note <sup>(1)</sup> de M. **GEORGES ROUX**, présentée par M. Donatien Cot.

Le phénomène des montées d'eau froide (upwelling), dont le mécanisme pressenti par de Tessan <sup>(2)</sup> en 1844, est expliqué par les théories de V. W. Eckman <sup>(3)</sup>, peut s'observer sur la côte marocaine de l'Atlantique <sup>(4)</sup>. Théoriquement un vent de N. ou de N.-E. produit dans la couche de surface un transport d'eau sur sa droite, à 90° de sa direction par grands fonds, dans une direction moins inclinée par petits fonds. Ce reflux des eaux de surface entraîne, par raison de continuité, un afflux d'eaux sous-jacentes, plus froides, provenant de profondeurs de 100 à 300 mètres.

Pour aborder l'étude de ce phénomène, j'ai procédé à Safi à des enregistrements du vent à l'aide d'une anémo-girouette Richard et de la température de l'eau à 5<sup>m</sup> sous la surface à l'aide d'un thermographe à résistance avec une sonde en cuivre immergée près de l'entrée du port, par fonds de 10<sup>m</sup>. Les observations, poursuivies pendant une année, de novembre 1941 à novembre 1942, avec malheureusement quelques interruptions, ont permis de construire jour par jour les courbes de la température de l'eau T, de l'anomalie  $\Delta = T - T_m$  [ $T_m$  température de l'eau de surface à 300<sup>km</sup> à l'ouest de Safi <sup>(1)</sup>]

<sup>(6)</sup> *Ann. Université de Lyon*, 1896.

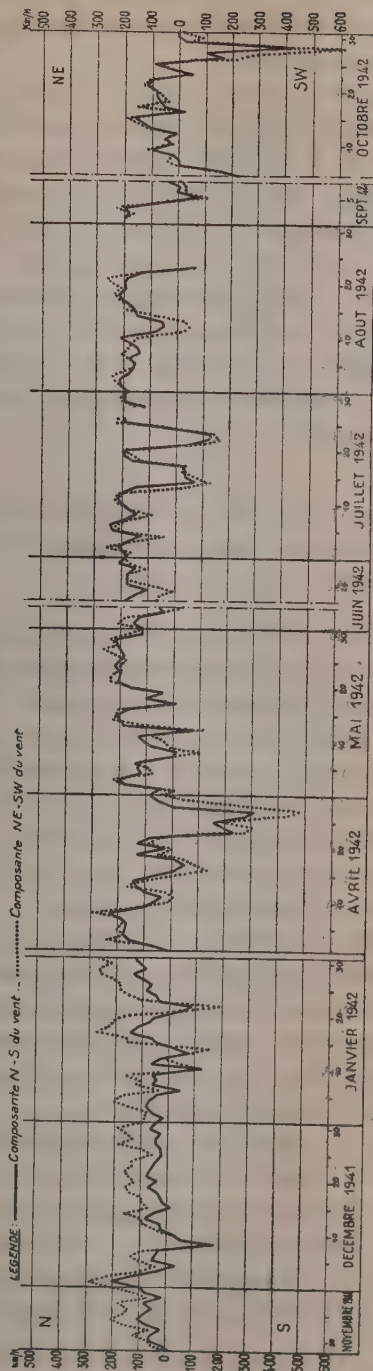
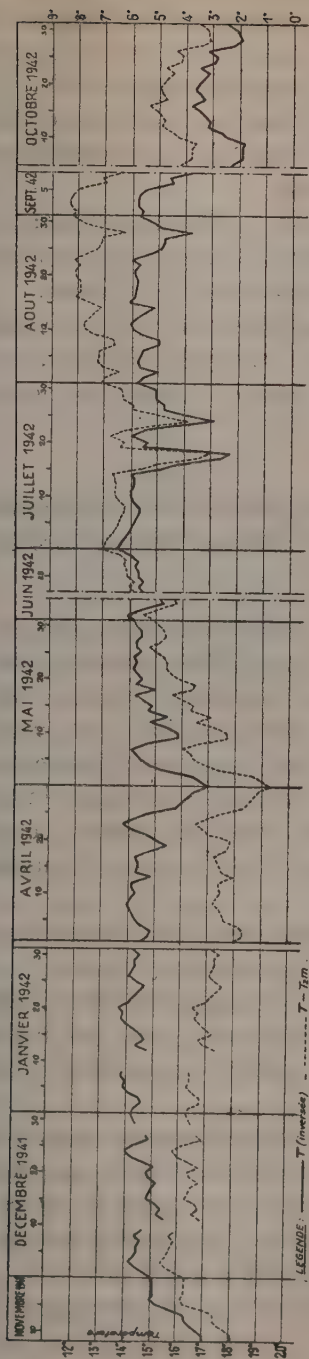
<sup>(7)</sup> *Rev. des Travaux de l'Off. des Pêches maritimes*, 10, II, 1937, p. 240.

<sup>(1)</sup> Séance du 28 juillet 1947.

<sup>(2)</sup> *Voyage autour du monde sur la frégate « La Vénus »*, X, *Physique*, par U. DE TESSAN, V, Paris, 1844.

<sup>(3)</sup> *Arkiv för Mathem. Astron. och Fysik*, Band II, nr. II, 1905, pp. 13-52; V. W. ECKMAN, *Beitrag zur Theorie des Meeresstromungen* (*Ann. der hydr. und marit. Meteorologie*, 1906).

<sup>(4)</sup> G. ROUX, *Comptes rendus*, 223, 1947, p. 252. Voir Note présentée à la séance du 21 juillet.



et des composants N.-S., N.E.-S.W. et E.-W. du vent. L'examen détaillé de ces cinq courbes, dont les quatre premières sont reproduites ci-dessus à échelle réduite, montre que :

1° Le refroidissement de l'eau est lié aux composantes du vent N., N.-E. (et E. à un degré moindre). Comme autour de Safi, l'orientation moyenne de la côte est N.N.E.-S.S.W., c'est bien la composante du vent parallèle à la côte qui est responsable de la montée des eaux froides.

2° La température de l'eau est très sensible à l'effet du vent; à chaque inversion de la courbe du vent, correspond une inversion de la courbe de température, avec un décalage de temps compris entre 0 et 3 jours.

3° La pente moyenne de la courbe de température varie dans le même sens que l'intégrale de la courbe de la composante N. ou N.E. du vent. La température de l'eau baisse d'autant plus que la durée et la force du vent agissant sont plus grandes.

PHYSIQUE DU SOL. — *Relation entre les variations de la température du sol et le drainage*. Note (1) de M. **HENRI ROSEAU**, présentée par M. Albert Demolon.

A plusieurs reprises, depuis que nos cases lysimétriques sont en service — décembre 1940 — nous avons constaté, lorsqu'elles sont en période de fin d'écoulement, des variations anormales dans l'écoulement horaire. Ce sont des cases qui présentent une surface de  $2^m \times 2^m$  et une profondeur de  $1^m,90$ .

Notant tous les matins à la même heure ce taux pour chaque case, nous avons enregistré certains jours, coïncidant avec un relèvement brutal de la température, une augmentation très nette de l'écoulement horaire, et cela pour toutes les cases soumises de la même façon à cette influence calorifique, et quelle que soit la nature de la terre.

Le même phénomène en liaison avec la même cause s'est reproduit au cours de cette campagne 1946-47, certains jours de janvier et de février.

Ces cases étant disposées en deux rangées orientées Est-Ouest, nous avons suivi l'écoulement horaire, en mars dernier, sur quatre cases dont la paroi libre exposée au Nord est soustraite aux rayons solaires, qui n'affectent pas ainsi directement les couches profondes.

Ces quatre cases sont constituées par deux types de terres se comportant différemment à l'égard de l'eau de pluie, bien qu'elles présentent au point de vue physique la même composition élémentaire. Ces deux types de terres sont les alluvions anciennes (Aa) et les alluvions récentes (Ar) de la plaine du Chélif. L'une des deux cases de chaque type de terre était binée, l'autre non.

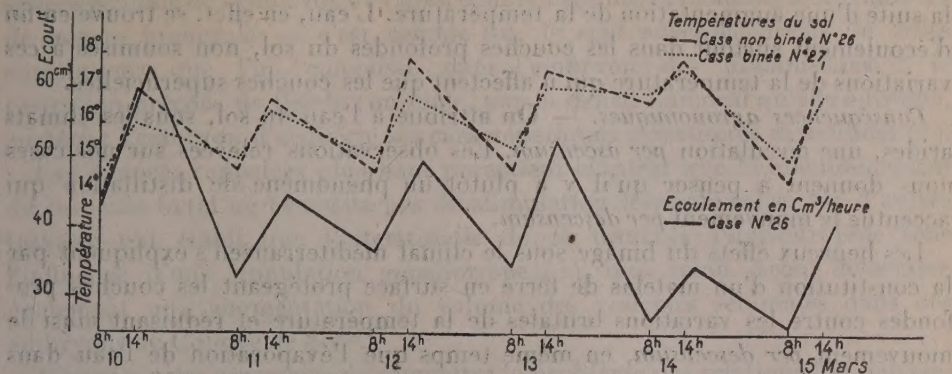
Nous avons noté pendant trois semaines, du 4 au 28 mars, tous les jours

---

(1) Séance du 16 juillet 1947.



à 8 heures et à 14 heures, la température de l'atmosphère sous abri et celle du sol à 20<sup>cm</sup> de profondeur, et en même temps recueilli sous chaque case pendant une heure l'eau d'égouttage, de 8 à 9 heures et de 16 à 17 heures. Les chutes



de pluie insignifiantes au cours de cette période, 3<sup>mm</sup>,5 le 8, 1,7 le 24, 0,6 le 25 et 0,5 le 29, n'ont pas amené de perturbations dans l'allure de ce phénomène.

Nous avons observé les faits suivants :

1° La température du sol varie dans le même sens que la température de l'atmosphère (sous abri) : elle est plus élevée à 14 heures qu'à 8 heures ; elle est d'autre part plus élevée à 8 heures et moins élevée à 14 heures chez les cases binées que chez les non binées, et cela est indépendant de la nature du sol, l'amplitude de cette variation est donc atténuée chez les cases binées.

2° L'écoulement horaire varie dans le même sens que la température. Il est moins élevé le matin que le soir. Cela est nettement mis en évidence par le diagramme relatif à une case Ar non binée (n° 26) : il y a parallélisme entre les variations de la température du sol et celles de l'écoulement horaire.

Les observations relevées dans les trois autres cases sont identiques.

Deux autres caractères affectent ce phénomène :

a. Il est *spontané*, autrement dit l'élévation de la température est suivie immédiatement d'une augmentation de l'écoulement horaire ;

b. les deux types de sol sont affectés de la même façon et en même temps.

L'écoulement consécutif à une pluie est par contre décalé d'une terre à l'autre et décalé dans le temps ; il faut, en effet, que l'eau tombée en surface ait d'abord assuré la capacité de rétention de la terre avant de s'écouler librement à la partie inférieure.

L'explication que nous donnons à cette variation de l'écoulement en fonction de la température est la suivante :

Lorsque le sol est arrivé vers la fin de l'égouttage, l'air circule plus librement dans les canalicules des couches supérieures. Un relèvement thermique dans ces couches superficielles provoque une évaporation du peu d'eau existant encore dans les canalicules ; une partie s'échappe dans l'atmosphère, une autre



distille vers les couches profondes, amenant une surcharge de la colonne d'eau et par suite une accélération dans l'écoulement horaire.

Il ne peut s'agir d'un changement dans la viscosité de l'eau des canalicules à la suite d'une augmentation de la température. L'eau, en effet, se trouve en fin d'écoulement surtout dans les couches profondes du sol, non soumises à ces variations de la température qui n'affectent que les couches superficielles.

*Conséquences agronomiques.* — On attribue à l'eau du sol, sous les climats arides, une circulation *per ascensum*. Les observations relevées sur nos cases nous donnent à penser qu'il y a plutôt un phénomène de distillation qui accentue le mouvement *per descensum*.

Les heureux effets du binage sous le climat méditerranéen s'expliquent par la constitution d'un matelas de terre en surface protégeant les couches profondes contre les variations brutales de la température et réduisant ainsi le mouvement *per descensum*, en même temps que l'évaporation de l'eau dans l'atmosphère, d'où meilleure conservation de l'eau dans le sol.

BIOLOGIE. — *Expériences de décapitation de l'embryon de Lapin.*

Note (1) de M. A. Jost, présentée par M. Robert Courrier.

De nombreuses recherches d'embryologie expérimentale ont montré que les premières phases du développement embryonnaire sont conditionnées par un système de corrélations et d'inductions. Mais les ébauches des organes, une fois mises en place, obéissent-elles encore à des corrélations fonctionnelles nerveuses ou humérales, ou peuvent-elles se développer indépendamment les unes des autres ? Envisageant ce problème, P. Ancel (2) apportait en 1937, au Colloque de la Fondation Singer-Polignac, les résultats d'expériences ou d'observations effectuées dans son Laboratoire : des embryons de Poulet, irradiés localement par les rayons X et privés de parties plus ou moins importantes de l'encéphale, parfois de l'hypophyse et de la thyroïde, continuent à se développer normalement et possèdent, malgré l'agénésie hypophysaire, un appareil génital bien conformé [voir aussi E. Wolff et R. Stoll, 1937 (3)]. Il en était de même pour des monstres naturels dépourvus de pituitaire (un Lapin et deux Porcs). Selon N. Fugo (1940) (4) qui a supprimé chirurgicalement l'ébauche hypophysaire de de l'embryon de Poulet, la différenciation sexuelle s'opère normalement, mais les embryons présentent un certain retard en fin de développement, en particulier dans leur croissance. A. Raynaud (1943) (5) signale que la destruction

(1) Séance du 28 juillet 1947.

(2) In *Les Hormones sexuelles*, Colloque Singer-Polignac, 1937, Hermann, édit. Paris, pp. 185 à 200.

(3) *C. R. de la Soc. de Biol.*, 126, 1937, p. 1215.

(4) *Journ. Exp. Zool.*, 85, 1940, pp. 271-298.

(5) *Bull. Soc. Zool. de Fr.*, 68, 1943, p. 131.

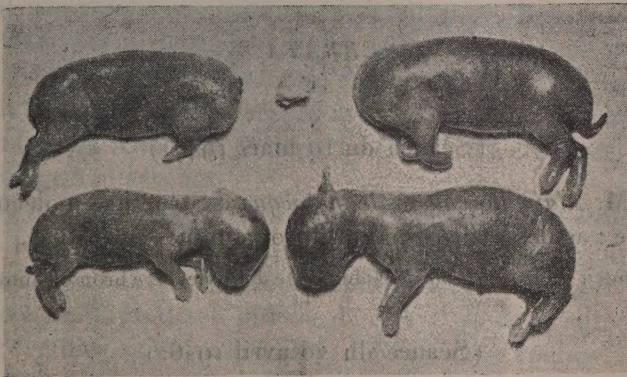


par les rayons X de l'hypophyse d'embryons de Souris n'altère pas la différenciation sexuelle de ces embryons.

Or nos recherches antérieures nous ont montré que le développement de la sphère génitale de l'embryon de Lapin était le siège de corrélations fonctionnelles de nature humorale — c'est, semble-t-il, le seul exemple précis de telles corrélations que l'on connaisse dans l'embryon des Mammifères : la castration précoce de l'embryon mâle, par le déficit humoral qu'elle entraîne, empêche l'embryon d'acquérir ses caractéristiques somatiques masculines <sup>(6)</sup>.

Les données rappelées plus haut paraissent montrer que le fonctionnement du testicule fœtal ne nécessite pas de stimulation hypophysaire. Or d'autres travaux ont établi que l'interstitielle de ce testicule s'hypertrophie sous l'influence d'une stimulation gonadotrope <sup>(7)</sup>, qui, selon Aron, détermine également une augmentation du volume des vésicules séminales dans des embryons de Cobaye de 80<sup>mm</sup>.

Il nous a paru nécessaire de soumettre le problème des relations hypophyse-gonades de l'embryon à un nouvel examen, à l'aide d'une technique qui permette de supprimer l'hypophyse embryonnaire d'une manière absolument



Portée de la lapine B 68 à 28 jours.  
En haut, deux embryons décapités à 19 j. 5 h. Entre eux l'une des têtes enlevées à ce moment.  
En bas, deux témoins.

complète. Nous avons employé un procédé brutal, mais radical, la décapitation de l'embryon. On extrait de l'utérus la partie antérieure d'embryons de 19, 21 ou 22 jours, et après avoir ligaturé le cou ou les épaules, on coupe toute la tête, puis on remet l'embryon en place. Au cours d'une césarienne pratiquée à 28 jours, on retrouve les embryons décapités parfaitement vivants et agités

<sup>(6)</sup> A. JOST, *C. R. de la Soc. de Biol.*, 141, 1947, p. 126; *Thèse de Sciences*, Paris (2 juillet 1947, sous presse).

<sup>(7)</sup> Voir par exemple M. ARON, *C. R. de la Soc. de Biol.*, 113, 1933, p. 1069; L.-J. WELLS, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 62, 1946, p. 250.



des mêmes mouvements que leurs frères intacts (5 cas). Leur développement corporel est normal : dans une expérience, par exemple, deux fœtus ont été décapités à 19 jours 5 heures (ils mesuraient environ 28<sup>mm</sup>) ; à 28 jours ils sont aussi grands que les témoins qui atteignent 90<sup>mm</sup>, mais il leur manque naturellement la tête. Dans certains cas la surface de section est complètement cicatrisée, et il ne reste pas de trace de l'opération.

Nous apporterons ultérieurement les résultats de l'étude histologique (\*). Les données préliminaires que nous présentons ici sont destinées à montrer que la tête, et en particulier les centres nerveux supérieurs, le bulbe et l'hypophyse ne sont pas indispensables au développement et à la croissance corporelles de l'embryon. La survie des animaux décapités, une fois qu'ils ont été extraits de l'utérus, est naturellement très brève.

La séance est levée à 15<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>.

L. B.

#### ERRATA.

(Séance du 10 mars 1947.)

Note de MM. *Alain Horeau et Jean-Jacques*, Structure moléculaire et activité œstrogène : acides hydroxynaphtylpropioniques substitués.

Page 863, lignes 1 et 18, au lieu de isobutyrate d'éthyle, lire bromoisobutyrate d'éthyle.

(Séance du 20 avril 1946.)

Note de MM. *Alain Horeau et Jean-Jacques*, Sur les acidylimines  $\beta$ -esters.

Page 1114, ligne 9, au lieu de  $C_{15}H_9ON$ , lire  $C_{12}H_9ON$ ,

» » 10, au lieu de N % tr. 5,55, calc. 5,65, lire N % tr. 7,55, calc. 7,65.

(\*) Signalons que dans un mâle décapité à 19 jours 5 heures, nous avons trouvé à 28 jours certaines anomalies du tractus génital.